



# Microscopie à Emission d'Electrons Balistiques (BEEM): étude des propriétés électroniques locales d'hétérostructures

Sophie Guézo

## ► To cite this version:

Sophie Guézo. Microscopie à Emission d'Electrons Balistiques (BEEM): étude des propriétés électroniques locales d'hétérostructures. Physique [physics]. Université Rennes 1, 2009. Français. NNT : . tel-00429321

**HAL Id: tel-00429321**

**<https://theses.hal.science/tel-00429321>**

Submitted on 2 Nov 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° Ordre : 3916

# THÈSE

présentée

**DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

pour obtenir

le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

Mention : **PHYSIQUE**

PAR

**Sophie Guézo**

Équipe d'accueil : Équipe de Physique des Surfaces et Interfaces, UMR 6251,  
Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes I

École doctorale : Sciences de la Matière

Composante universitaire : UFR « Structure et Propriétés de la Matière »

## **Microscopie à Emission d'Electrons Balistiques (BEEM): étude des propriétés électroniques locales d'hétérostructures**

Thèse soutenue le 2 Juillet 2009 devant la commission d'Examen

### COMPOSITION DU JURY

**Daniel Malterre**  
**André Thiaville**  
**Wolfgang Weber**  
**Amina Taleb**  
**Philippe Schieffer**  
**Pascal Turban**  
**Sergio Di Matteo**

*LPM – Nancy*  
*LPS - Orsay – Paris*  
*IPCMS – Strasbourg*  
*Soleil – Orsay*  
*EPSI - IPR – Rennes*  
*EPSI - IPR – Rennes*  
*EPSI - IPR – Rennes*

Président de Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse  
Invité



## *Remerciements*

Je souhaite avant tout remercier André Thiaville et Wolfgang Weber d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie aussi Amina Taleb et Daniel Malterre d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Francine Solal, Guy Jézéquel et Philippe Schieffer de m'avoir accueillie si chaleureusement au sein de l'équipe Physique des Surfaces et Interfaces.

Je remercie Pascal Turban, qui a encadré mon travail de thèse pendant ces trois années. Je le remercie pour la formation expérimentale qu'il m'a apportée sur la microscopie à champ proche, sur l'environnement ultra-vide, mais aussi pour les connaissances qu'il m'a transmises sur la physique des surfaces, l'électronique de spin et la physique du solide. Je lui suis très reconnaissante des compétences que j'ai pu acquérir pendant ces trois années de thèse et je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, son écoute et sa bonne humeur.

Je remercie Claude Lallaizon pour le développement technique de l'enceinte sous ultra-vide, mais aussi pour tout ce qui touche à « l'ordinateur », ce qui m'a permis d'avancer de manière plus efficace pendant la rédaction. Je le remercie pour sa disponibilité.

Je remercie Sergio Di Matteo pour l'ensemble du travail que nous avons réalisé sur la théorie de la microscopie à émission d'électrons balistiques. C'était très formateur, je lui suis très reconnaissante de la patience et du temps qu'il m'a accordés. Je le remercie pour toutes les connaissances théoriques qu'il a su, de manière pédagogique, me transmettre.

Je remercie Magali Verrière, bien sûr pour ses compétences en matière de secrétariat, mais aussi pour les pause-déjeuners, les fou-rires, les horoscopes.

Je remercie aussi toute l'équipe EPSI en général. Je remercie Philippe Schieffer, pour toutes les explications qu'il a pu m'apporter, Bruno Lépine pour toutes les connaissances scientifiques, qu'il a pu, d'une manière très pédagogique, me transmettre. Merci aussi à Didier Sébilleau d'avoir pris le temps de m'expliquer la diffusion multiple, mais aussi pour les thés régulièrement apportés. Je remercie Soraya Ababou-Girard pour son aide précieuse concernant les enseignements, mais aussi pour les recettes et les gâteaux. Merci à Francine Solal pour sa joie et sa bonne humeur. Merci à Christian pour sa gentillesse, pour nous tenir régulièrement au courant de la vie politique. Merci à Gabriel Delhay, Ludo, Arnaud, aux personnes de l'atelier de mécanique qui nous ont permis de développer l'enceinte. Merci aussi à Nicole, sans qui nos locaux ne seraient pas si propres. Et maintenant un grand merci aux « jeunes »: je tiens à remercier JC, Hussein, Abdelkader, Sylvain, Thomas et Keisuke, avec qui j'ai passé de bons moments. Je remercie aussi Alain-Bruno et Marie.

Enfin, je remercie Bruno Bêche pour les discussions scientifiques et les autres. Je remercie Valérie Demange pour la collaboration réalisée sur les caractérisations par microscopie électronique en transmission. Je remercie Robert Georges d'avoir accepté d'être mon tuteur pour l'enseignement, je le remercie pour sa disponibilité et son écoute. Merci à tous les enseignants avec qui j'ai pu travailler. Merci aussi aux doctorants en chimie, aux doctorants de l'IPR. En leur souhaitant bon courage pour la suite. Merci aux secrétaires de l'IPR.

En dehors du laboratoire, je remercie toutes les personnes suivantes de m'avoir accompagnée pendant ces trois ans de thèse, de m'avoir soutenue et permis de réaliser ce travail de thèse: un immense merci à Jimmy, Julie, Maud, Pierre, Adrien, Pierre-Jean, Nanou et Marie-Pierre, Julie (la grande), Yann M., Modeste, mes parents, Serge et Chantal, et tous les amis que je ne nomme pas. Merci à vous!



## Sommaire

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	<b>p.5</b>
<b><u>I. Introduction à la microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM)</u></b> .....	<b>p.9</b>
<b>I.1 Introduction : physique du contact Schottky métal/semiconducteur</b> .....	<b>p.10</b>
I.1.1 Formation de la barrière Schottky .....	p.10
I.1.2 Mécanismes de transport à travers la jonction Schottky .....	p.14
<b>I.2 Principe du BEEM: cas d'un contact Schottky</b> .....	<b>p.16</b>
I.2.1 Description de la technique .....	p.16
I.2.2 Mécanismes de transport des électrons balistiques .....	p.18
<b>I.3 Description théorique du courant BEEM: modèles à « électrons libres »</b> .....	<b>p.19</b>
I.3.1 Expression générale du courant BEEM $I_C$ : hypothèses.....	p.19
I.3.2 Transmission à l'interface métal/semiconducteur: cône d'acceptance .....	p.21
I.3.3 Dépendance de $I_C$ avec l'énergie des électrons: lois en puissance.....	p.24
<b>I.4 Description théorique du courant BEEM: modèles à « électrons de Bloch »</b> .....	<b>p.26</b>
I.4.1 Limite des modèles à « électrons libres »: cas de l'interface Au/Si.....	p.26
I.4.2 Rôle de la structure de bande du métal.....	p.27
I.4.3 Différentes approches de calculs .....	p.28
<b><u>II. Montage expérimental</u></b> .....	<b>p.33</b>
<b>II.1 Chambre d'introduction des échantillons</b> .....	<b>p.35</b>
<b>II.2 Chambre de préparation des pointes STM</b> .....	<b>p.35</b>
<b>II.3 Chambre de croissance des films métalliques</b> .....	<b>p.36</b>
<b>II.4 Chambre de microscopie STM/BEEM</b> .....	<b>p.37</b>
II.4.1 Généralités.....	p.37
II.4.2 Contraintes spécifiques à la technique BEEM .....	p.38
II.4.3 Mesures sous champ magnétique $B$ .....	p.41
<b><u>III. Système modèle Au/GaAs(001): croissance et propriétés physiques</u></b> .....	<b>p.43</b>
<b>III.1 Propriétés structurales et chimiques du système Au/GaAs(001)</b> .....	<b>p.44</b>
III.1.1 Croissance épitaxiale: contrôle par RHEED.....	p.44
III.1.2 Etude des échantillons par TEM.....	p.48

III.1.3 Morphologie de surface: STM.....	p.51
III.1.3.1. Images STM de la surface reconstruite GaAs(001)-As(2*4) .....	p.51
III.1.3.2. Images STM du système Au/GaAs(001) .....	p.54
III.1.4 Analyses de la reconstruction de surface Au(110) par XPS et XPD .....	p.60
<b>III.2 Caractéristiques électriques de la jonction Schottky Au/GaAs(001) .....</b>	<b>p.60</b>
III.2.1 Détermination de la hauteur de barrière Schottky .....	p.60
III.2.2 Evolution de la caractéristique I(V) avec la température .....	p.63
<b>III.3 Conclusion .....</b>	<b>p.65</b>
<b><u>IV. Etude locale de la jonction Schottky Au(110)/GaAs(001) par BEEM .....</u></b>	<b>p.67</b>
<b>IV.1 Etude expérimentale de la jonction Schottky .....</b>	<b>p.68</b>
IV.1.1 Mesures BEEM en mode imagerie.....	p.68
IV.1.2 Mesures BEEM en mode spectroscopie .....	p.69
IV.1.3 Résultats et discussion .....	p.76
<b>IV.2 Etude théorique du transport d'électrons chauds .....</b>	<b>p.80</b>
IV.2.1 Calculs <i>ab initio</i> des densités d'états électroniques dans GaAs(001) .....	p.80
IV.2.2 Détermination des densités d'états projetées sur la surface GaAs(001).....	p.85
IV.2.3 Rôle du film d'Au dans le transport d'électrons chauds .....	p.91
IV.2.4 Sélection des vecteurs d'onde $\vec{k}$ dans l'Au(110).....	p.93
<b>IV.3 Transport d'électrons chauds à l'interface Au(110)/GaAs(001).....</b>	<b>p.98</b>
<b><u>V. Contact Schottky Fe/GaAs(001).....</u></b>	<b>p.101</b>
<b>V.1 Propriétés structurales de Fe/GaAs(001) .....</b>	<b>p.102</b>
V.1.1 Croissance épitaxiale: contrôle par RHEED .....	p.102
V.1.2 Morphologie de surface: STM .....	p.105
V.1.3 Analyses chimique et structurale: études par XPS et XPD.....	p.107
V.1.4 Analyses par diffraction X et TEM.....	p.107
<b>V.2 Caractéristiques électriques de la jonction Schottky Fe/GaAs(001).....</b>	<b>p.108</b>
V.2.1 Détermination de la hauteur de barrière Schottky .....	p.108
V.2.2 Evolution de la caractéristique I(V) avec la température.....	p.109
<b>V. 3 Etude locale de la jonction Schottky Fe(001)/GaAs(001) par BEEM.....</b>	<b>p.111</b>
V.3.1 Etude expérimentale: modes imagerie et spectroscopie .....	p.111
V.3.2 Etude théorique du transport d'électrons chauds à l'interface Fe/GaAs(001) .	p.117
V.3.3 Résultats .....	p.121
<b><u>Bilan sur les systèmes Schottky.....</u></b>	<b>p.125</b>

<b><u>VI. Etude de la barrière tunnel MgO/GaAs(001)</u></b> .....	<b>p.129</b>
<b>VI.1 Introduction</b> .....	<b>p.130</b>
<b>VI.2 Caractérisations structurales et physico-chimiques</b> .....	<b>p.131</b>
VI.2.1 Croissance épitaxiée de la barrière tunnel de MgO/GaAs(001) .....	p.131
VI.2.2 Morphologie du contact tunnel MgO/GaAs(001) .....	p.132
VI.2.3 Caractérisation de Au/MgO/GaAs(001) par XPS: alignement des bandes ....	p.133
<b>VI.3 Caractérisations électroniques locales de Au/MgO/GaAs(001): BEEM</b> .....	<b>p.134</b>
VI.3.1 Imagerie des interfaces enterrées sur Au/MgO/GaAs(001) .....	p.134
VI.3.2 Spectroscopie locale sur Au/MgO/GaAs(001) .....	p.136
VI.3.3 Discussion .....	p.139
<b>VI.4 Conclusion</b> .....	<b>p.140</b>
<b><u>VII. Perspectives: étude de la vanne de spin Fe/Au/Fe/GaAs(001) par BEEM</u></b> .....	<b>p.143</b>
<b>VII.1 Introduction: BEEM et magnétisme</b> .....	<b>p.144</b>
<b>VII.2 Croissance de Au/Fe/Au/Fe sur GaAs(001): caractérisations par STM</b> .....	<b>p.146</b>
<b>VII.3 Propriétés magnétiques des électrodes ferromagnétiques de fer</b> .....	<b>p.149</b>
VII.3.1 Rappels sur les propriétés magnétiques de Fe/GaAs(001) .....	p.149
VII.3.2 Mesures MOKE sur les deux électrodes de fer de la vanne de spin .....	p.149
<b>VII.4 Transport d'électrons chauds dépendant du spin</b> .....	<b>p.156</b>
VII.4.1 Mesures de contrastes magnétiques par BEEM: contraintes .....	p.156
VII.4.2 Premiers résultats BEEM .....	p.157
<b>VII.5 Conclusion</b> .....	<b>p.164</b>
<b><u>Conclusion générale et perspectives</u></b> .....	<b>p.165</b>
<b><u>ANNEXES</u></b> .....	<b>p.169</b>
<b>Annexe A: Mécanismes de transport à travers la jonction Schottky</b> .....	<b>p.173</b>
<b>Annexe B: Etude de la reconstruction de surface Au(110)-c(2*2) par XPS et XPD</b> ...	<b>p.176</b>
<b>Annexe C: Calculs des densités d'états libres dans la première ZB 2D GaAs(001)</b> ....	<b>p.197</b>
<b>Annexe D: Rôle de la structure de bande du métal sur le transport d'électrons</b> .....	<b>p.202</b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	<b>p.207</b>





# **Introduction générale**

La microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM, Ballistic Electron Emission Microscopy) a été développée initialement par Kaiser et Bell [1,2] à la fin des années 80 pour l'étude des propriétés électroniques locales de contacts Schottky. Le BEEM, dérivé de la microscopie à effet tunnel, utilise le transport d'électrons chauds à travers ces contacts comme sonde de leurs propriétés électroniques d'interface. Plus particulièrement, le BEEM permet de mesurer directement la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  caractérisant l'interface métal/semiconducteur, avec une haute résolution latérale et énergétique [3].

Initialement dédiée à la caractérisation fondamentale de contacts Schottky sur semiconducteurs III-V et IV-IV [4,5], la technique s'est rapidement étendue à l'étude de barrières isolantes dans des hétérostructures de type métal/oxyde/semiconducteur (MOS) pertinentes pour la microélectronique [6-8]. Le BEEM devient alors un outil de diagnostic qualité adapté à la caractérisation locale et non destructive d'oxydes de grille. A la fin des années 90, le BEEM, tirant partie de son excellente résolution latérale, est également utilisé pour étudier les propriétés électroniques de nano-objets artificiels uniques (puits et îlots quantiques) [9-11]. Cette première contribution du BEEM aux nanosciences a été étendue depuis avec succès au domaine en plein essor de la magnéto-électronique, démontrant la grande polyvalence de la technique. Les mesures BEEM sous champ magnétique permettent notamment l'étude du transport d'électrons chauds dépendant du spin [12,13] dans des dispositifs présentant le phénomène de magnétorésistance géante (GMR, Giant Magneto-Resistance) [14,15]. Pour ces systèmes de type vannes de spin, la modulation du courant d'électrons chauds par la magnétorésistance géante transforme par ailleurs le BEEM en une technique d'imagerie magnétique avec une résolution latérale nanométrique [16]. Enfin, le développement actuel de l'électronique moléculaire repose sur la réalisation d'hétérojonctions entre films minces organiques (qu'ils soient isolants, conducteurs ou semiconducteurs) et électrodes de contacts (métalliques ou semiconductrices). Là encore, la microscopie à émission d'électrons balistiques s'annonce comme une technique de choix pour caractériser l'homogénéité des contacts formés [17,18] permettant en outre l'étude des propriétés électroniques de contacts ultimes (molécule unique/électrode) [19].

L'Equipe de Physique des Surfaces et Interfaces (EPSI) de l'Institut de Physique de Rennes consacre une partie de ses activités à l'étude des propriétés électroniques à la surface et aux interfaces d'hétérostructures pertinentes pour l'électronique de spin, en relation étroite avec leurs propriétés magnétiques, de transport, ou de magnéto-transport. Les méthodes expérimentales d'analyse des propriétés électroniques développées dans l'équipe sont principalement des méthodes de spectroscopie électronique (photoémission en laboratoire et synchrotron, mesures d'absorption X...) et plus récemment des mesures de transport ( $I(V)$ ,  $C(V)$ ). Toutes ces techniques étant intégrées spatialement, il est nécessaire de développer des sondes locales complémentaires. Dans ce cadre, l'EPSI a fait l'acquisition au début de ce travail de thèse d'un microscope à émission d'électrons balistiques sous ultra-vide, dédié à l'étude résolue spatialement des propriétés électroniques d'interfaces.

Le premier objectif de ce travail de thèse était l'optimisation et la validation du montage expérimental BEEM développé et des protocoles de mesure associés. Pour cela, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps le système Schottky modèle Au/GaAs(001), qui, avec le système Au/Si, a été largement étudié par BEEM et est donc abondamment documenté dans la littérature. Par la suite, nous avons souhaité étendre cette étude initiale à la jonction Fe/GaAs(001), injecteur de spin dont la croissance et les propriétés physico-chimiques ont été largement étudiées au sein de l'équipe. La comparaison expérimentale de ces deux systèmes Au/GaAs(001) et Fe/GaAs(001) nous a rapidement convaincu de la nécessité de développer une description théorique du transport d'électrons chauds à travers ces systèmes épitaxiés. Cette approche nous a permis de comprendre qualitativement les différences entre les signatures spectroscopiques BEEM observées pour ces deux systèmes, complétant ainsi les études antérieures.

Le second objectif de ce travail était d'étudier par BEEM les propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO. Ces barrières tunnel connaissent actuellement un intérêt conséquent dans la communauté de la magnéto-électronique, du fait du succès de leur intégration dans des jonctions tunnel magnétiques présentant des valeurs record de magnétorésistance [20], ou dans des structures MOS permettant d'atteindre de forts rendements d'injection de spin dans les semiconducteurs [21]. Afin de compléter par des mesures locales les études précédemment menées dans l'équipe sur la barrière tunnel de MgO [22], nous avons donc étudié par BEEM la MOS Au/MgO/GaAs(001).

Finalement et de manière prospective, ce travail s'est achevé avec l'étude préliminaire du magnéto-transport d'électrons chauds dans des vannes de spin Fe/Au/Fe/GaAs(001). Dans ce but, nous avons implanté un électro-aimant au niveau de la tête du microscope. Ce montage a pu être validé par l'observation d'un signal magnétorésistif sur le courant d'électrons chauds et par l'observation en mode imagerie de contrastes d'origine magnétique.

Le manuscrit s'organise de la façon suivante: la première partie est dédiée à une présentation du principe de la microscopie à émission d'électrons balistiques et de ses descriptions théoriques. La partie II présente le montage expérimental développé autour de notre microscope. La croissance et les propriétés physico-chimiques du système Au/GaAs(001) sont reportées dans la troisième partie, son analyse expérimentale et théorique par BEEM faisant l'objet de la partie IV. Une analyse similaire de la jonction Schottky Fe/GaAs(001) est détaillée dans la partie V, puis vient l'étude des propriétés électroniques locales de la barrière d'oxyde de magnésium (MgO) épitaxiée sur GaAs (partie VI). Enfin, les premiers résultats de transport d'électrons chauds polarisés en spin sont présentés dans la dernière partie de ce manuscrit, dans le cas du système vanne de spin Fe/Au/Fe/GaAs(001).



# **Chapitre I.**

## **Introduction à la microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM)**

## I.1 Introduction: physique du contact Schottky métal/semiconducteur

Le contact Schottky correspond à la mise en contact entre un métal et un semiconducteur. Les propriétés du contact Schottky permettent de l'intégrer dans des dispositifs à base de semiconducteurs et de travailler aux hautes fréquences, le courant électrique étant régi par les porteurs majoritaires du semiconducteur. De nombreuses études ont donc été développées depuis des années afin de comprendre la physique de ce contact, rappelée dans cette partie, dans le cas d'un semiconducteur de type n.

### I.1.1 Formation de la barrière Schottky

Une des propriétés principales du semiconducteur est la variation de sa résistivité en fonction du dopage utilisé, plus précisément en fonction de la nature et de la concentration des impuretés. Un semiconducteur de type n est un semiconducteur avec un dopage d'impuretés tel que la concentration en atomes donneurs d'électrons est supérieure à celle des atomes accepteurs d'électrons. Dans ce cas, les porteurs majoritaires sont les électrons (et les porteurs minoritaires, les trous). La mise en contact entre le métal et le semiconducteur implique spontanément la formation d'une barrière de potentiel à l'interface, communément appelée barrière Schottky (notée  $\Phi_{SB}$ ). Cette barrière contrôle le comportement en courant de la diode formée [23,24].

#### Cas de la jonction à l'équilibre thermodynamique: polarisation nulle

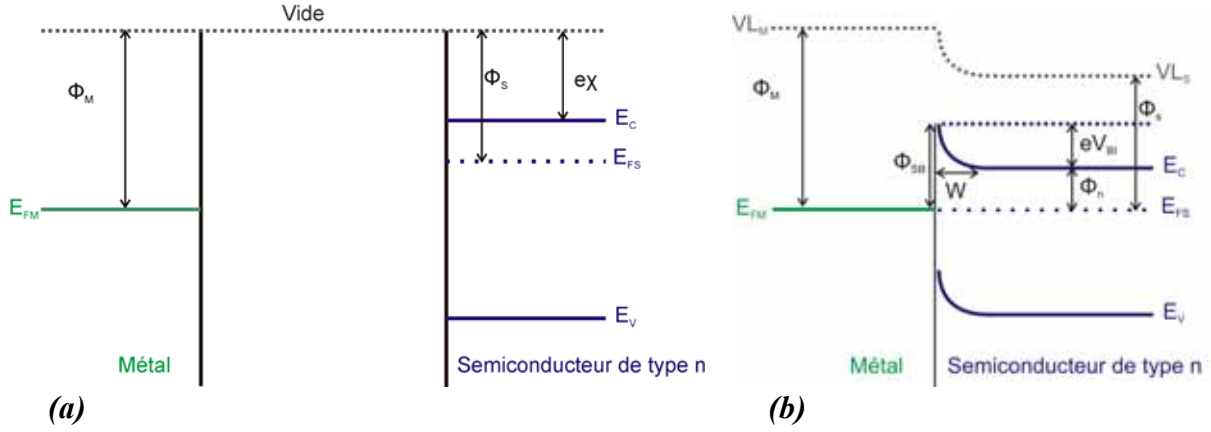
La hauteur de barrière Schottky (barrière de potentiel pour les électrons, dans le cas d'un semiconducteur de type n) est due à la différence entre le travail de sortie du métal ( $\Phi_M$ ) et celui du semiconducteur ( $\Phi_S$ ). Le travail de sortie correspond, dans le cas du métal, à l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron situé au niveau de Fermi ( $E_{FM}$ ) et l'amener au niveau du vide ( $VL_M$ ), sans vitesse initiale. Dans le cas du semiconducteur, le niveau de Fermi étant une donnée extrinsèque, dépendante du dopage du semiconducteur, une autre grandeur est définie, l'affinité électronique ( $e\chi$ ). Elle correspond à l'énergie minimale à fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'extraire du semiconducteur et l'amener dans le vide ( $VL_S$ ) sans vitesse initiale.

La figure 1 présente le schéma des potentiels du métal et du semiconducteur, avant et après le contact Schottky, à l'équilibre thermodynamique. Ici le semiconducteur est de type n, avec un travail de sortie inférieur à celui du métal. L'alignement des niveaux de Fermi lorsque le système est à l'équilibre implique une courbure des bandes de conduction et de valence dans le semiconducteur, dont la dimension spatiale est définie par  $W$ , appelée largeur de la zone de charge d'espace. La hauteur de la barrière Schottky s'écrit:

$$\Phi_{SB} = \Phi_M - e\chi \quad (1.1)$$

On définit également le potentiel de surface  $V_{BI}$  correspondant à la différence entre les travaux de sortie des deux matériaux:

$$eV_{BI} = \Phi_M - \Phi_S \quad (1.2)$$



$\Phi_M$  et  $\Phi_S$ : travaux de sortie du métal et du semiconducteur  
 $E_{FM}$  et  $E_{FS}$ : niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur  
 $e\chi$ : affinité électronique du semiconducteur  
 $E_C$ : énergie correspondant au minimum de la bande de conduction du semiconducteur  
 $E_V$ : énergie correspondant au maximum de la bande de valence du semiconducteur  
 $\Phi_h$ : différence d'énergie entre  $E_{FS}$  et  $E_C$   
 $VL_M$  et  $VL_S$ : niveaux du vide dans le métal et le semiconducteur

Figure 1: Schéma des potentiels du métal et du semiconducteur: (a) avant leur mise en contact; (b) après leur mise en contact (alignement des niveaux de Fermi).

La jonction à l'équilibre thermodynamique implique la création d'une zone de charge d'espace du côté du semiconducteur de type n. En appelant  $N_D$  la concentration de donneurs dans le semiconducteur et en considérant que toutes les impuretés sont ionisées à température ambiante, on peut exprimer la densité de charges  $\rho(x)$  dans le semiconducteur. La jonction (située à  $x = 0$ ) est considérée plane et abrupte et la zone de charge d'espace est supposée sans porteurs (zone de déplétion):

$$\begin{aligned}
 \text{Pour } 0 < x < W, \quad \rho(x) &= eN_D \\
 x > W, \quad \rho(x) &= 0
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

À cette variation de densité de charges dans le semiconducteur est associée une variation de potentiel. Afin d'obtenir l'expression du potentiel dans la zone de charge d'espace, il faut revenir à l'équation de Poisson. Son expression est, pour  $0 < x < W$ :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{eN_D}{\epsilon_S} \tag{1.4}$$

avec  $\epsilon_S$  la permittivité du semiconducteur considéré.

L'intégration de l'équation de Poisson permet de déterminer l'expression du champ électrique dans la zone de déplétion:

$$\text{Pour } 0 < x < W, \quad E(x) = \frac{eN_D}{\epsilon_S}(x - W) \tag{1.5}$$



L'amplitude du champ électrique est maximale à l'interface ( $x = 0$ ) et vaut:

$$E_{\max}(x=0) = -\frac{eN_D}{\epsilon_S} W \quad (1.6)$$

L'intégration de l'expression (1.5) permet de donner l'expression du potentiel dans la zone de charge d'espace:

$$\text{Pour } 0 < x < W, V(x) = \frac{eN_D}{\epsilon_S} \left( Wx - \frac{x^2}{2} \right) \quad (1.7)$$

avec  $V(x=0)=0$ , potentiel pris nul à l'interface entre le métal et le semiconducteur (type n).

Le potentiel est maximal à l'extrémité de la zone de charge d'espace:

$$V(x=W) = V_{BI} = \frac{eN_D}{2\epsilon_S} W^2 \quad (1.8)$$

Le bas de la bande de conduction du semiconducteur évolue en fonction de  $x$  de la manière suivante:

$$E_C(x) = \Phi_{SB} - eV(x) = \Phi_{SB} - \frac{e^2 N_D}{\epsilon_S} \left( Wx - \frac{x^2}{2} \right) \quad (1.9)$$

A partir de l'expression (1.8), il est possible d'écrire la largeur de zone de charge d'espace de la manière suivante:

$$W = \left( \frac{2\epsilon_S}{eN_D} V_{BI} \right)^{1/2} = \left[ \frac{2\epsilon_S}{e^2 N_D} (\Phi_M - \Phi_S) \right]^{1/2} \quad (1.10)$$

Le champ électrique maximal à l'interface peut alors s'écrire:

$$E_{\max}(x=0) = -\sqrt{\frac{2eN_D}{\epsilon_S} V_{BI}} \quad (1.11)$$

On note ici les dépendances de  $E$  et  $W$  avec la concentration d'impuretés  $N_D$  dans le semiconducteur de type n.

Pour les échantillons étudiés dans ce travail, une couche tampon de GaAs(001) dopé Si ( $N_D = 4.10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) d'épaisseur  $1.5 \text{ } \mu\text{m}$  est déposée sur les substrats commerciaux de GaAs(001). La largeur de la zone de charge d'espace dans cette couche tampon depuis l'interface avec le métal (Au ou Fe) est égale à  $W = 130 \text{ nm}$  (pour  $V_{BI} = 0.5 \text{ V}$  et  $\epsilon_S = 12.9 \epsilon_0$ ). L'amplitude de champ électrique maximale à l'interface est de  $7.5.10^6 \text{ V/m}$ .

### Cas de la jonction sous une polarisation V

Lorsque une tension  $V$  est appliquée entre le métal et le semiconducteur (en prenant comme convention la borne positive pour le métal), la largeur de la zone d'espace de la jonction Schottky  $W$  précédemment décrite par l'expression (1.10) devient [25]:

$$W(V) = \left[ \frac{2\varepsilon_s}{eN_D} \left( V_{BI} - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2} = \left[ \frac{2\varepsilon_s}{e^2 N_D} (\Phi_M - \Phi_s - eV - k_B T) \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

La largeur de la zone de charge d'espace est modulée par la tension appliquée entre le métal et le semiconducteur. La correction apportée par le terme  $k_B T$  est liée aux variations de densité de charges dans le semiconducteur: elles ne sont pas réellement abruptes au point  $x = W$  mais s'élargissent avec la température.

Le schéma des potentiels de la jonction Schottky dans le cas d'une polarisation directe (c'est-à-dire en prenant  $V > 0$ ) est présenté par la figure 2.

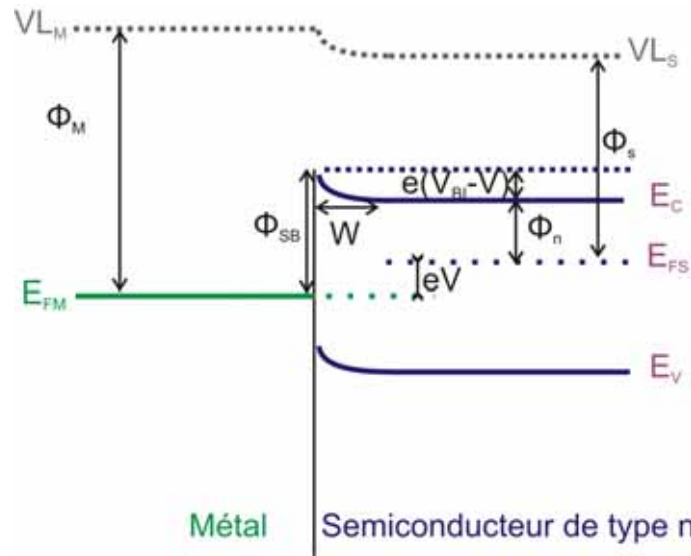


Figure 2: Schéma des potentiels de la jonction métal/semiconducteur polarisée par une tension  $V$  positive (convention : borne + pour le métal). La barrière de potentiel à l'interface n'est pas modifiée. La polarisation de la jonction conduit à la variation de la courbure de la bande de conduction du semiconducteur.

Par conséquent il en résulte une modulation de la charge totale développée dans la zone de charge d'espace  $Q_s$  qui s'exprime de la façon suivante:

$$Q_s(V) = eN_D W = \left[ 2e\varepsilon_s N_D \left( V_{BI} - V - \frac{k_B T}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

La capacité différentielle associée est:

$$C_s(V) = \left| \frac{dQ_s}{dV} \right| = \left( \frac{\varepsilon_s e N_D}{2} \right)^{1/2} \left( V_{BI} - V - \frac{k_B T}{e} \right)^{-1/2} \quad (1.14)$$

Cette expression sera utile pour déterminer la hauteur de barrière Schottky des systèmes étudiés dans la suite du manuscrit.

Lorsqu'une tension  $V$  est appliquée sur la jonction Schottky, le système n'est plus à l'équilibre, ce qui implique un courant total de porteurs non nul. En effet, dans le cas d'une polarisation  $V$  positive (cas de la figure 2), la polarisation de la jonction *en direct* diminue la courbure du bas de la bande de conduction dans le semiconducteur; le courant d'électrons depuis le semiconducteur vers le métal devient plus important, et le cas extrême correspond au cas où la quantité  $eV$  est égale à  $eV_{BI}$  (cf. équation (1.2)): on est dans le régime des « bandes plates ».

Si la polarisation est *en inverse* ( $V < 0$ ), la courbure de bande devient, au contraire, plus prononcée. La largeur de la zone de charge d'espace  $W$  et le champ électrique maximal à l'interface augmentent avec  $|V|$ , jusqu'à atteindre une polarisation inverse limite ou tension de claquage  $V \gg V_{BI}$  au-delà de laquelle le matériau devient conducteur. Pour GaAs, le champ électrique de claquage [23] est de l'ordre de  $4.10^7$  V/m.

### I.1.2 Mécanismes de transport à travers la jonction Schottky

Dans le cas d'une jonction métal/semiconducteur de type n, le courant est principalement gouverné par les porteurs majoritaires, ici les électrons. Ils peuvent franchir la barrière de potentiel (de hauteur  $\Phi_{SB}$ ) par différents mécanismes [26]. Les principaux processus de transport sont décrits dans l'annexe A du manuscrit, en distinguant les cas de polarisation directe ou inverse de la jonction. Les principales expressions utilisées pour caractériser le transport à travers la jonction Schottky sont rappelées ici.

#### Courant thermoionique et courant tunnel

Le courant total, tenant compte à la fois des mécanismes d'émission thermoionique et transport tunnel, s'exprime de la manière suivante [25,27], en fonction de la polarisation  $V$  de la jonction Schottky:

$$I_{tot} = A^* T^2 S \exp\left(-\frac{\Phi_{SB}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eV}{nk_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)\right] = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nk_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)\right] \quad (1.15)$$

avec  $n$  appelé le facteur d'idéalité, relié à la pente de la courbe  $\ln I = f(V)$ ,  $I_0$  le courant de saturation et  $A^*$  la constante de Richardson définie par:

$$A^* = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3} \quad (1.16)$$

Dans le cas où  $m^*$  est égale à  $m$ , la masse des électrons libres,  $A$  vaut  $120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ . Dans le cas du GaAs, en considérant une masse effective isotrope dans le bas de la bande de conduction, on a, à 300 K,  $A^* = 0.067 A = 8.04 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ .

L'expression (1.15) tient compte, à travers le facteur d'idéalité  $n$ , de la dépendance de la hauteur de barrière Schottky avec le champ électrique et par conséquent des mécanismes de transport à travers cette barrière.

Dans le cas où le mécanisme lié au courant tunnel est faible ou non existant (par exemple dans le cas de semiconducteurs modérément dopés), le mécanisme d'émission thermoionique gouverne le transport de porteurs et le facteur d'idéalité  $n$  est proche de l'unité. Ce facteur

permet donc de quantifier la qualité d'une barrière Schottky. Typiquement, si  $n$  est compris entre 1 et 1.1, la barrière Schottky est de bonne qualité.

Lorsque le dopage des semiconducteurs devient important ou lorsque la température diminue, le mécanisme lié au courant tunnel prend une part significative dans le courant de porteurs total, ce qui entraîne l'augmentation des grandeurs  $n$  et  $I_0$ .

Une énergie caractéristique  $E_{00}$  est couramment utilisée pour caractériser le mécanisme de transport dominant dans le contact Schottky:

$$E_{00} \equiv \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{m^* \epsilon_s}} \quad (1.17)$$

En comparant  $E_{00}$  (dépendant de la concentration en donneurs d'électrons  $N_D$ ) à la température, différents cas sont envisageables:

- (i)  $k_B T \gg E_{00}$ : l'émission thermoionique est le mécanisme prépondérant;
- (ii)  $k_B T \ll E_{00}$ : le mécanisme d'effet tunnel est prépondérant;
- (iii)  $k_B T \sim E_{00}$ : l'émission à effet de champ thermoionique est prépondérant.

Pour nos échantillons, le dopage de la couche tampon GaAs(001) étant de  $4.10^{22} \text{ m}^{-3}$ , le calcul du critère  $E_{00}$  donne 4.1 meV, très inférieur à  $k_B T = 26 \text{ meV}$  à température ambiante, l'émission thermoionique est donc le processus de transport dominant.

### Résistance de jonction à polarisation nulle

L'expression (1.15) permet directement d'obtenir la résistance de la jonction Schottky  $R_0$ , à polarisation nulle:

$$R_0 = \left[ \frac{dI_{tot}}{dV} \right]_{V=0}^{-1} = \frac{k_B T}{eI_0} \quad (1.18)$$

avec  $I_0 = A^* T^2 S \exp\left(-\frac{\Phi_{SB}}{k_B T}\right)$

L'expression (1.18) est utile pour optimiser les échantillons BEEM en limitant le courant thermo-excité qui passe à travers la jonction (cf. partie II.4.2 du manuscrit).

Nous allons maintenant présenter le principe de la microscopie à émission d'électrons balistiques, initialement développée pour étudier les contacts Schottky.

## I.2 Principe du BEEM: cas d'un contact Schottky

### I.2.1 Description de la technique

La microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM, Ballistic Electron Emission Microscopy) est une technique dérivée de la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy ou STM) proposée par Kaiser et Bell en 1988 [1,2]; elle permet de caractériser les propriétés électroniques interfaciales d'hétérostructures avec une résolution latérale nanométrique. Les schémas de mesure et de principe BEEM, dans le cas d'un contact Schottky de hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$ , sont représentés sur la figure 3. Le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) du semiconducteur sont indiqués sur la figure 3(b). Les électrons chauds sont injectés sous la forme d'un courant tunnel ( $I_T$ ) depuis la pointe STM à la surface de l'échantillon, avec une énergie  $E$  au-dessus du niveau de Fermi du métal, définie par la tension tunnel  $U_{gap}$  appliquée entre la surface de l'échantillon et la pointe (avec  $U_{gap} = V_{sample} - V_{tip} = -V_{tip}$  car  $V_{sample} = 0$  V). La plupart des électrons chauds se thermalisent dans la couche métallique et sont collectés à la surface métallique. Cependant, une partie des électrons chauds atteint l'interface métal/semiconducteur, et si leur énergie est supérieure à la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  définissant l'interface, entrent dans la bande de conduction du semiconducteur et sont ensuite collectés à l'arrière de l'échantillon, sous la forme d'un courant BEEM ou courant collecteur noté  $I_C$ .

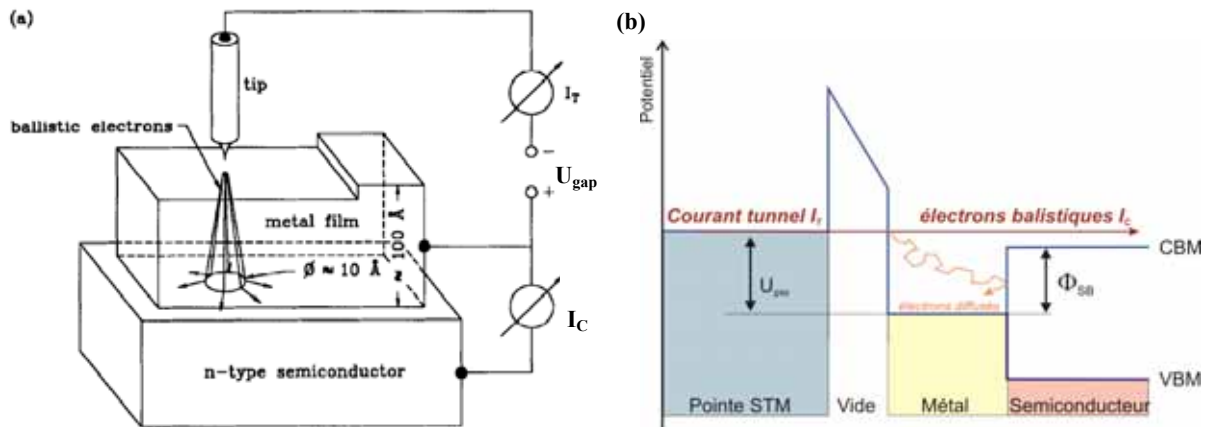


Figure 3: (a) Schéma de fonctionnement du BEEM avec ces différents paramètres de mesure, le courant tunnel ( $I_T$ ), la tension entre l'échantillon et la pointe ( $U_{gap}$ ) et le courant BEEM ( $I_C$ ) (d'après [28]); (b) Paysage de potentiel vu par les électrons dans une expérience BEEM sur un contact Schottky.

Pour des expériences standards, l'énergie des électrons chauds varie entre 0 et 10 eV (au-dessus du niveau de Fermi du métal). Le courant tunnel  $I_T$  est de l'ordre du nano-Ampère, le courant BEEM  $I_C$  collecté à l'arrière de l'échantillon est de l'ordre du pico-Ampère.

Les expériences BEEM peuvent être réalisées suivant deux modes de mesure:

(i) Mode imagerie: la pointe STM balaye la surface de l'échantillon à une hauteur  $Z$  de la surface. Les valeurs de la topographie de surface  $Z$ , du courant tunnel  $I_T$  et du courant BEEM  $I_C$  sont enregistrées en tout point  $(x,y)$  de la surface. L'image BEEM correspond à une cartographie de la transparence des différentes interfaces de l'échantillon, pour une énergie des électrons fixée.

(ii) Mode spectroscopie: la position de la pointe STM est fixée en un point donné de la surface. L'évolution du courant BEEM  $I_C$  en fonction de l'énergie des électrons injectés (définie par  $U_{\text{gap}}$ ) est enregistrée. La boucle de contre-réaction sur le courant tunnel est maintenue fermée pendant la mesure afin de garder  $I_T$  constant.

La figure 4 présente les observations typiques obtenues par BEEM suivant ces deux modes de mesure, dans le cas du contact Schottky Au/GaAs(001): (a) présente l'image STM de la topographie de surface et l'image BEEM de l'interface enterrée; (b) présente une moyenne de spectres expérimentaux  $I_C(U_{\text{gap}})$  (normalisés par rapport au courant tunnel  $I_T$ ), permettant de remonter aux propriétés électroniques locales du contact Schottky, en déterminant la valeur de la hauteur de barrière  $\Phi_{\text{SB}}$ . En effet, au-delà d'une énergie seuil, correspondant à la hauteur de barrière Schottky locale à l'interface, une augmentation significative du courant BEEM est observée, correspondant à l'injection des électrons chauds dans la bande de conduction du semiconducteur. La bande sombre sur l'image BEEM (figure 4(a)) indique que les électrons ont une énergie inférieure à la hauteur de barrière Schottky, puisque le courant BEEM est nul dans cette zone.

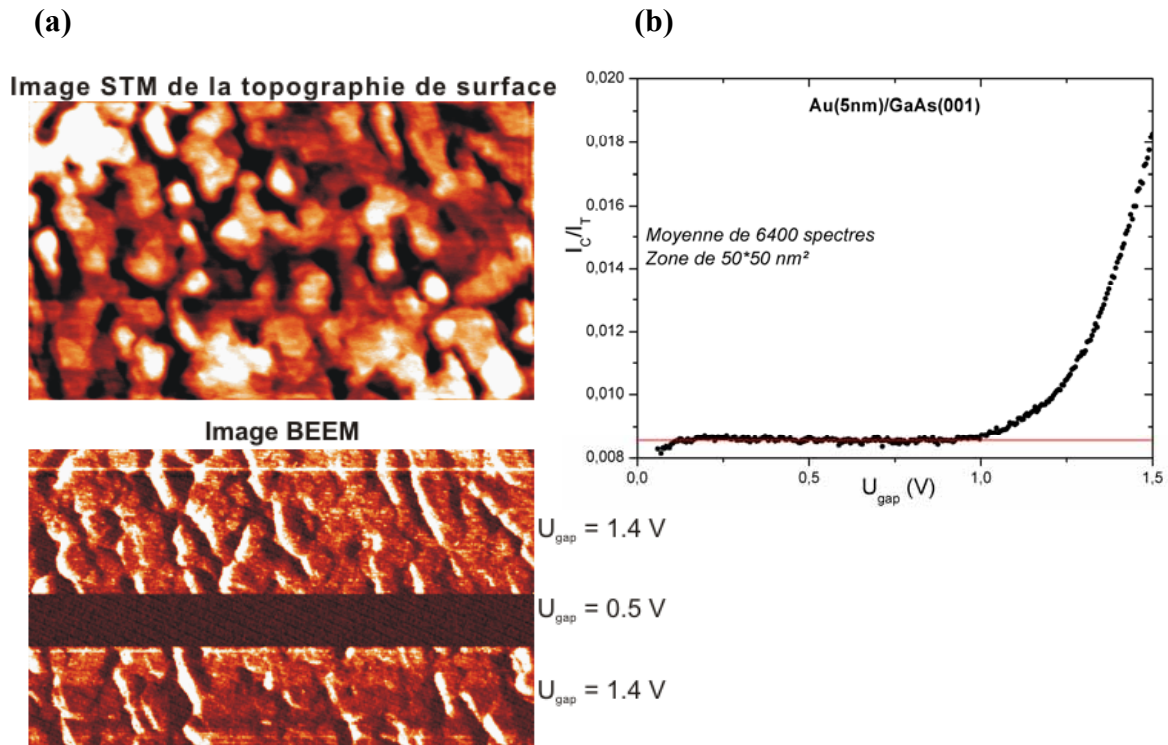


Figure 4: Etude de la jonction Schottky Au(5nm)/GaAs(001): (a) image STM de la topographie de surface ( $250 \times 150 \text{ nm}^2$ ) et image BEEM correspondante, la tension tunnel  $U_{\text{gap}}$  variant pendant l'enregistrement des images; (b) moyenne de 6400 spectres BEEM mesurés sur une surface de  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ .

### 1.2.2 Mécanismes de transport des électrons balistiques

L'amplitude du signal BEEM collecté à l'arrière de l'échantillon est conditionnée par les différents mécanismes de diffusion électronique affectant le courant balistique lors de la traversée de l'hétérostructure. Les différents mécanismes de transport sont présentés schématiquement sur la figure 5 et peuvent être classés comme suit (d'après [28]):

- (1) transport purement balistique: les électrons traversent la couche métallique sans avoir subi aucune diffusion
- (2) diffusions inélastiques dans le film métallique (interactions électron-électron)
- (3) diffusions (quasi-)élastiques (interactions électron-phonon, électron-impureté, électron-défaut, réflexion des électrons aux interfaces vide/métal et métal/semiconducteur)
- (4) ionisation par impact dans le semiconducteur (excitation d'une paire électron-trou, l'électron secondaire participant au courant collecté) [4,5].

Les mécanismes (2) et (3) tendent à diminuer le signal BEEM, le mécanisme (4) pouvant éventuellement l'amplifier.

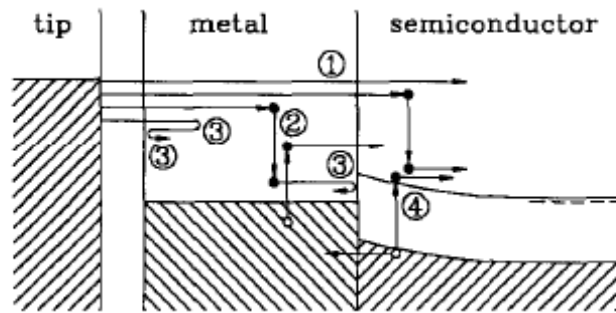


Figure 5: Les différents mécanismes de diffusion possibles agissant sur les électrons chauds (d'après [28]).

Pour intégrer les mécanismes (2) et (3), on définit le libre parcours moyen des électrons  $\lambda(E)$  dans la couche métallique comme ci-dessous [29]:

$$\frac{1}{\lambda(E)} = \frac{1}{\lambda_i(E)} + \frac{1}{\lambda_e} \quad (1.19)$$

où  $\lambda_e$  et  $\lambda_i$  correspondent respectivement aux libres parcours moyens élastique et inélastique de l'électron dans le métal.

L'atténuation du courant d'électrons balistiques dans la couche métallique peut finalement être décrite par une fonction exponentielle [30]:  $\frac{I_C}{I_T} \propto \exp\left[-\frac{d}{\lambda(E)}\right]$  avec  $d$  correspondant à l'épaisseur de métal traversée par l'électron.

Les diffusions quasi-élastiques concernent des interactions électron-phonon, électron-impureté, électron-défaut, qui impliquent des pertes d'énergie négligeables [31], de l'ordre de 10 meV (faible quantité par rapport à l'énergie des électrons qui est de l'ordre de l'eV).

Le libre parcours moyen  $\lambda_e$  définissant ces interactions dépend de la température et du taux d'impuretés; il est indépendant de l'énergie des électrons.

Dans la gamme d'énergie des électrons (au maximum 10 eV au dessus du niveau de Fermi du métal  $E_F$ ), le principal processus inélastique correspond à l'interaction électron-électron. En effet, les énergies sont trop faibles pour considérer des interactions électron-plasmon. En utilisant la théorie de liquide de Fermi [32], on peut exprimer  $\lambda_i(E)$  de la forme suivante [33]:

$$\lambda_i(E) \propto \frac{\sqrt{E}}{(E - E_F)^2} \quad (1.20)$$

$\lambda(E)$  varie comme  $\lambda_i(E)$ , c'est-à-dire que le libre parcours moyen des électrons diminue lorsque leur énergie augmente, et si l'épaisseur de la couche métallique est supérieure à  $\lambda(E)$ , l'atténuation exponentielle du courant d'électrons devient importante. L'interaction électron-électron peut induire une perte d'énergie des électrons balistiques, un changement de direction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ , ainsi que la création d'électrons secondaires. Le choix de l'épaisseur de l'électrode métallique est ici fondamental puisque la possibilité pour les électrons (primaires ou secondaires) d'atteindre l'interface dépend de leur énergie (et donc de la valeur de  $\lambda(E)$ ). De plus, les électrons secondaires gouvernent le courant BEEM aux hautes énergies [28] car leur libre parcours moyen est supérieur à celui des électrons primaires. Ainsi, les électrons arrivant à l'interface métal/semiconducteur peuvent être définis par différentes directions de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et différentes énergies  $E$  au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$  du métal.

### I.3 Description théorique du courant BEEM: modèles à « électrons libres »

#### I.3.1 Expression générale du courant BEEM $I_C$ : hypothèses

Les premiers modèles élaborés [34,35] ont été développés pour extraire une donnée technologiquement pertinente des jonctions Schottky à partir des mesures de courant BEEM, la hauteur de barrière locale  $\Phi_{SB}$ . Le calcul du courant BEEM repose sur un modèle décrivant 4 étapes dans le transport électronique [35], avec pour chaque étape différentes hypothèses:

- (i) le passage tunnel depuis la pointe STM à la surface de l'échantillon;
- (ii) la propagation des électrons dans la couche métallique: les électrons sont considérés comme libres (masse  $m$ ) avec une dispersion d'énergie parabolique;
- (iii) l'injection des électrons dans le semiconducteur: l'interface métal/semiconducteur est décrite par une marche de potentiel abrupte et caractérisée par un coefficient de transmission  $T(E, \vec{k})$ , avec conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde  $\vec{k}$  des électrons;
- (iv) les différents mécanismes agissant sur les électrons dans le semiconducteur: les électrons suivent une dispersion en énergie parabolique (masse effective  $m^*$ ) et un terme correctif à  $T(E, \vec{k})$  permet de tenir compte des différents processus agissant sur les électrons dans le semiconducteur, en fonction de leur énergie  $E$  [36].



La figure 6 représente le schéma du potentiel vu par les électrons d'énergie  $E'$ , en prenant comme origine des énergies le bas de la bande de conduction de la pointe métallique.  $E_0$  correspond à la position du bas de bande de la base métallique par rapport à cette origine.

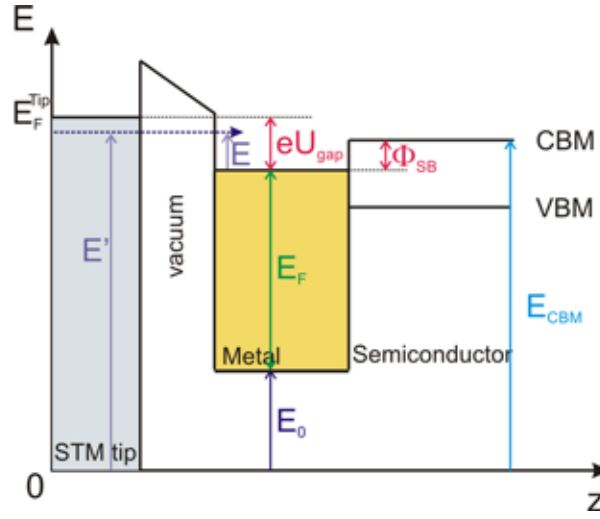


Figure 6: Schéma des potentiels vus par les électrons pour un échantillon de type contact Schottky. CBM et VBM correspondent respectivement au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence du semiconducteur.

De manière générale, le courant BEEM, défini dans le modèle initialement développé par Kaiser et Bell [1] correspond, pour des énergies  $eU_{\text{gap}}$  proches de la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{\text{SB}}$ , au flux d'électrons balistiques qui peuvent entrer dans le semiconducteur [35]:

$$I_c(U_{\text{gap}}) = e \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \hat{n}] [F(E - eU_{\text{gap}}, T) - F(E, T)] \cdot T(E, \vec{k}) \cdot \theta(E - \Phi_{\text{SB}}) \quad (1.21)$$

avec  $\vec{v}(\vec{k})$  la vitesse des électrons,  $\hat{n}$  la normale à l'interface,  $F(E - eU_{\text{gap}}, T)$  et  $F(E, T)$  les distributions de Fermi dans la pointe et le métal, respectivement, et  $\theta(E - \Phi_{\text{SB}})$  la fonction de Heaviside, donnant la condition en énergie pour entrer dans le semiconducteur.

En définissant  $v_z$  et  $k_z$  les composantes normales à l'interface de la vitesse de groupe et du vecteur d'onde des électrons, et en considérant la limite  $T = 0$  K, l'expression (1.21) devient:

$$I_c(U_{\text{gap}}) = \frac{e}{\hbar (2\pi)^3} \int_0^{eU_{\text{gap}}} dE \theta(E - \Phi_{\text{SB}}) \int T(E, k_{xy}) k_{xy} dk_{xy} \quad (1.22)$$

avec le changement de variable  $v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_z}$ ; le coefficient de transmission dépend de la composante parallèle  $k_{xy}$  du vecteur d'onde des électrons, comme nous le verrons plus loin.

### I.3.2 Transmission à l'interface métal/semiconducteur: cône d'acceptance

A l'interface métal/semiconducteur (supposée abrupte), le vecteur d'onde  $\vec{k}$  des électrons est défini par deux composantes: une composante normale  $k_z$  et une composante parallèle à l'interface  $k_{xy}$ . La transmission des électrons à l'interface, supposée parfaite, repose sur l'hypothèse de la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde:

$$k_{xy}^m = k_{xy}^{sc} = k_{xy} \quad (1.23)$$

#### Conservation de l'énergie aux interfaces

En prenant les mêmes notations que la figure 6, l'énergie cinétique des électrons peut s'exprimer simplement dans chaque milieu (pointe, métal, semiconducteur). Les électrons émis par la pointe sont considérés comme des électrons libres dont leur énergie cinétique vaut:

$$E' = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.24)$$

Dans le métal, on a de la même façon:

$$E' = \frac{\hbar^2 k^{m\,2}}{2m} + E_0 \quad (1.25)$$

Ce qui donne dans le semiconducteur, en décomposant les vecteurs d'onde:

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m} (k_z^{m\,2} + k_{xy}^{m\,2}) + E_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_z^{sc\,2} + k_{xy}^{sc\,2}) + E_{CBM} \quad (1.26)$$

$E_{CBM}$  est l'énergie potentielle correspondant au minimum de la bande de conduction du semiconducteur:

$$E_{CBM} = E_0 + E_F + \Phi_{SB} \quad (1.27)$$

Ce seuil définit l'énergie minimale des électrons en-dessous de laquelle on ne détecte pas de courant collecteur:  $E_{\min} = E_{CBM}$ .

En prenant la composante transverse de l'énergie des deux milieux, on déduit de l'expression (1.26):

$$E_{xy}^m = \frac{m^*}{m} E_{xy}^{sc} \text{ avec } m^* \ll m \quad (1.28)$$

Les composantes normales des vecteurs d'onde peuvent être exprimées par rapport à la composante parallèle supposée identique pour les deux milieux:

$$k_z^{m\,2} = \frac{2m}{\hbar^2} (E' - E_0) - k_{xy}^2 \text{ et } k_z^{sc\,2} = \frac{2m^*}{\hbar^2} (E' - E_{CBM}) - k_{xy}^2 \quad (1.29)$$

### Condition sur le vecteur d'onde $\vec{k}$

Les équations (1.29) définissent une condition de réfraction des électrons à l'interface. Pour avoir propagation dans le semiconducteur, il faut que:

$$k_z^{sc2} > 0$$

Cette condition équivaut à définir une valeur critique de la composante parallèle de  $\vec{k}$ , permettant d'accéder au semiconducteur:

$$k_{xy} < k_{xy}^{\max}(E') \text{ avec } k_{xy}^{\max}(E') = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(E' - E_{CBM})} \quad (1.30)$$

Cette condition d'entrée dans le semiconducteur définit géométriquement un cône d'acceptance (cf. figure 7): pour une énergie  $E'$  donnée, seuls les électrons avec une composante parallèle  $k_{xy}$  inférieure à  $k_{xy}^{\max}(E')$  franchissent l'interface métal/semiconducteur. Les autres électrons sont réfléchis totalement dans la couche métallique. La figure 7 permet de visualiser cette condition. On notera l'analogie avec le phénomène de réflexion totale de la lumière à l'interface entre deux milieux d'indices optiques  $n_1$  et  $n_2$ , avec  $n_1 > n_2$  (ici  $m > m^*$ ).

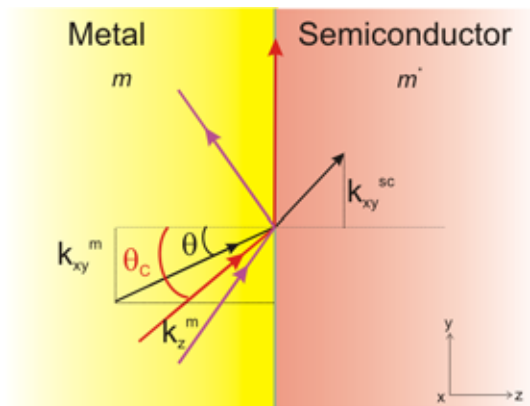


Figure 7: Schéma représentant la condition de réfraction des électrons arrivant à l'interface métal/semiconducteur. Les directions des vecteurs d'onde des électrons incidents, réfléchis ou réfractés sont indiqués par les flèches. Dans le cas critique, les électrons sont réfléchis à l'interface (tracé rouge).  $\theta$ : angle entre le vecteur d'onde incident  $\vec{k}$  et, ici, la normale à l'interface.

L'angle critique  $\theta_c$  de réflexion totale peut être défini en fonction des composantes du vecteur d'onde  $\vec{k}$  :

$$\sin^2 \theta_c = \frac{k_{xy}^2}{k^m{}^2}$$

$$\text{Soit : } \sin^2 \theta_c = \frac{m^*}{m} \frac{E' - E_{CBM}}{E' - E_0} \quad (1.31)$$

Les électrons qui entrent dans la base métallique ont une énergie comprise entre  $E_F^{Tip} - eU_{gap}$  et  $E_F^{Tip}$ . D'après la formule (1.31), le cône d'acceptance défini par l'angle  $\theta_C$  est totalement fermé pour les électrons ayant une énergie  $E' = E_{CBM}$ , et maximal pour les électrons d'énergie  $E' = E_F^{Tip}$ .

Pour une tension tunnel  $U_{gap}$  fixée, l'angle d'acceptance maximal  $\theta_C^{max}$  est tel que:

$$\sin^2 \theta_C^{max} = \frac{m^*}{m} \frac{E_F^{Tip} - E_{CBM}}{E_F^{Tip} - E_0} \quad (1.32)$$

En prenant  $E_F^{Tip} = E_0 + E_F + eU_{gap}$  et l'équation (1.27), la relation (1.32) devient:

$$\sin^2 \theta_C^{max} = \frac{m^*}{m} \frac{E_0 + E_F + eU_{gap} - E_0 - E_F - \Phi_{SB}}{E_0 + E_F + eU_{gap} - E_0} = \frac{m^*}{m} \frac{eU_{gap} - \Phi_{SB}}{eU_{gap} + E_F} \quad (1.33)$$

Ce modèle, initialement proposé par Kaiser et Bell [1,2] est souvent appelé « modèle d'espace des phases ».

#### Exemple d'application pour le calcul de $\theta_C$

Dans le cas du contact Schottky Au/GaAs(001), on peut, en utilisant l'équation (1.33), déterminer l'angle critique maximum pour une tension tunnel  $U_{gap}$  de 1 V. On obtient une valeur  $\theta_C^{max}$  égale à  $2.1^\circ$ , en prenant les paramètres suivants:

$$\begin{aligned} m^* &= 0.067 m \text{ (vallée } \Gamma) \\ \Phi_{SB} &= 0.86 \text{ eV} \\ U_{gap} &= 1.00 \text{ V} \\ E_F &= 5.53 \text{ eV} \end{aligned}$$

Le cône d'acceptance est donc très fermé, et les électrons ayant une composante parallèle  $k_{xy}$  forte ne pourront pas entrer dans le semiconducteur. On s'attend donc à un signal BEEM dominé par des électrons arrivant à l'interface Au/GaAs(001) avec une faible composante parallèle  $k_{xy}$  (la composante  $k_z$  étant ici définie selon  $[001]_{GaAs}$ ).

#### Résolution latérale de la technique BEEM

Le cône d'acceptance pour les électrons collectés dans le semiconducteur (courant  $I_C$ ) permet de définir la résolution latérale  $\Delta x$  de la technique. En effet, pour une épaisseur  $d$  de la couche métallique, la résolution à l'interface sera égale à  $\Delta x = 2d \tan \theta_C^{max}$ , soit  $\Delta x = 7 \text{ \AA}$  pour le système Au/GaAs.

### I.3.3 Dépendance de $I_C$ avec l'énergie des électrons: lois en puissance

#### Modèle de Kaiser et Bell (Modèle KB)

Dans le premier modèle théorique utilisant toutes ces approximations, Kaiser et Bell [1,2] considèrent que le coefficient de transmission à l'interface métal/semiconducteur est indépendant de l'énergie:

$$T(E, k_{xy}) = \tilde{T}$$

En reprenant l'expression du courant BEEM définie par la relation (1.22) à  $T = 0$  K et en considérant que le coefficient de transmission est une constante égale à 1 pour  $eU_{\text{gap}} > \Phi_{\text{SB}}$ , l'expression du courant BEEM est:

$$I_c(U_{\text{gap}}) = \frac{e}{\hbar(2\pi)^3} \int_{\Phi_{\text{SB}}}^{eU_{\text{gap}}} dE \int_0^{k_{xy}^{\text{max}}} k_{xy} dk_{xy} \quad (1.34)$$

en tenant compte de la condition définie précédemment par (1.30) sur la composante  $k_{xy}$ .

L'intégration de la relation (1.34) donne:

$$I_c(U_{\text{gap}}) \propto \int_{\Phi_{\text{SB}}}^{U_{\text{gap}}} dE (E - \Phi_{\text{SB}}) \quad (1.35)$$

soit:

$$I_c(U_{\text{gap}}) \propto (eU_{\text{gap}} - \Phi_{\text{SB}})^2 \quad (1.36)$$

Le courant collecteur suit une loi au carrée par rapport à  $U_{\text{gap}}$ .

#### Modèle de Ludeke et Prietsch (Modèle LP)

Le modèle de Kaiser et Bell a été modifié par Ludeke et Prietsch [37,38] qui prennent en compte l'influence de l'énergie et de la direction du vecteur d'onde des électrons sur le coefficient de transmission  $T(E, k_{xy})$ .

En appelant  $k_z^m$ ,  $k_z^{sc}$  les composantes normales et  $k_{xy}^m$ ,  $k_{xy}^{sc}$  les composantes parallèles du vecteur d'onde, respectivement dans le métal et le semiconducteur, le coefficient de transmission quantique peut être défini de la manière suivante:

$$T(k_z^m, k_z^{sc}) = \frac{4k_z^m k_z^{sc}}{(k_z^m + k_z^{sc})^2} \quad (1.37)$$

Si on considère les énergies des électrons telles que  $E' \sim E_{\text{CBM}}$ , soit au voisinage du seuil, on a, d'après les équations (1.29):

$$k_z^m \gg k_z^{sc}$$

Dans ces conditions, le coefficient de transmission s'écrit:

$$T(k_z^m, k_z^{sc}) \approx \frac{4k_z^{sc}}{k_z^m} \quad (1.38)$$

En reprenant les expressions (1.29) des composantes  $k_z$  du vecteur d'onde, l'expression devient:

$$T(k_z^m, k_z^{sc}) \approx 4 \frac{\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E' - E_{CBM}) - k_{xy}^2}}{\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E' - E_0) - k_{xy}^2}} \quad (1.39)$$

Dans la gamme d'énergie où la tension tunnel  $eU_{gap}$  est de l'ordre de  $\Phi_{SB}$ , la différence  $E' - E_0$  varie peu avec l'énergie  $E'$  devant la différence  $E' - E_{CBM}$ . Le coefficient de transmission est donc simplifié, il est proportionnel à  $k_z^{sc}$ :

$$T(E', k_{xy}) \propto \sqrt{\frac{2m^* (E' - E_{CBM})}{\hbar^2} - k_{xy}^2}$$

Ce coefficient de transmission peut être écrit avec la variable  $E$  (cf. figure 6):

$$T(E, k_{xy}) \propto \sqrt{\frac{2m^* (E - \Phi_{SB})}{\hbar^2} - k_{xy}^2} \quad (1.40)$$

Le courant BEEM s'exprime, en tenant compte du coefficient de transmission (qui est égal à l'unité dans l'expression (1.34)):

$$I_c(U_{gap}) = \frac{e}{\hbar(2\pi)^3} \int_{\Phi_{SB}}^{eU_{gap}} dE \int_0^{k_{xy}^{max}} k_{xy} T(E, k_{xy}) dk_{xy} \quad (1.41)$$

Ainsi, en intégrant la relation (1.41), l'expression du courant BEEM à  $T = 0$  K devient:

$$I_c(U_{gap}) \propto \int_{\Phi_{SB}}^{U_{gap}} dE (E - \Phi_{SB})^{3/2}$$

soit:

$$I_c(U_{gap}) \propto (eU_{gap} - \Phi_{SB})^{5/2} \quad (1.42)$$

Le résultat donne une dépendance du courant BEEM avec l'énergie des électrons définie par une loi en puissance 5/2.

Il est important de noter que les lois définies par (1.36) et (1.42) sont valables pour des gammes d'énergie restant proches du seuil  $\Phi_{SB}$ . Aux plus hautes énergies, il est nécessaire d'intégrer les mécanismes de diffusions élastiques et inélastiques subies par les électrons pour expliquer la forme des spectres BEEM expérimentaux [36,38].

Ainsi, en considérant la propagation d'électrons libres dans les milieux séparés par une interface abrupte, ces modèles permettent de décrire convenablement les courbes expérimentales au voisinage du seuil et d'extraire ainsi des valeurs locales de hauteur de barrière Schottky. Cependant les modèles à « électrons libres » n'expliquent pas tous les comportements observés. En effet, des signatures caractéristiques de l'injection des électrons balistiques à travers des contacts Schottky et pour des vecteurs d'onde en dehors du cône

d'acceptance précédemment mentionné ont été expérimentalement observées [1,2,39-41]. Si la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde à l'interface métal/semiconducteur reste valable pour ces systèmes, d'autres modèles théoriques doivent alors être développés pour rendre compte de ces résultats expérimentaux. Par ailleurs, une description de la structure électronique d'un contact Schottky limitée au simple modèle d'électrons libres paraît inadaptée à la modélisation de systèmes épitaxiés.

## **I.4 Description théorique du courant BEEM: modèles à « électrons de Bloch »**

### **I.4.1 Limite des modèles à « électrons libres »: cas de l'interface Au/Si**

Les modèles décrits auparavant ne peuvent expliquer certains résultats expérimentaux. En effet, le faisceau d'électrons chauds émis par la pointe STM étant focalisé, la direction des électrons atteignant l'interface métal/semiconducteur est définie par un cône d'acceptance assez fermé autour de la normale à l'interface. Ainsi, dans le cadre du modèle à « électrons libres » décrit précédemment, les électrons qui entrent dans le semiconducteur n'auront pas accès aux mêmes densités d'états disponibles si l'orientation du semiconducteur est changée. Afin d'étudier ces comportements, plusieurs groupes se sont intéressés à l'interface Au/Si orienté (001) ou (111), le film d'or ayant une croissance avec des faces orientées (111) pour ces deux orientations de substrat Si.

La figure 8 (d'après [35]) présente la zone de Brillouin tridimensionnelle (3D) du Si et ses projections bidimensionnelles (2D) aux interfaces étudiées. Les minima des bandes de conduction dans la première zone de Brillouin 2D de Si sont représentés pour les deux orientations différentes de substrat. D'après les modèles précédents, comme l'effet tunnel injecte préférentiellement les électrons perpendiculairement à la surface, alors les électrons qui arrivent à l'interface Au/Si se projettent, dans les deux cas, principalement au point  $\bar{\Gamma}$ , correspondant à la projection de la direction perpendiculaire à l'interface.

La zone de Brillouin bidimensionnelle de Si(001) présente un minimum de bande de conduction au point  $\bar{\Gamma}$ , contrairement à celle de Si(111) qui présente un gap en ce point, comme le montre la figure 8. Cela signifie, en tenant compte de la conservation de  $k_{xy}$  à l'interface (modèles KB et LP), que les électrons qui arrivent au point  $\bar{\Gamma}$  de la zone de Brillouin Si(111) n'ont pas accès à une bande de conduction dans le semiconducteur en ce point de l'espace réciproque. En conséquence, le courant BEEM détecté pour cette orientation de substrat devrait être pratiquement nul.

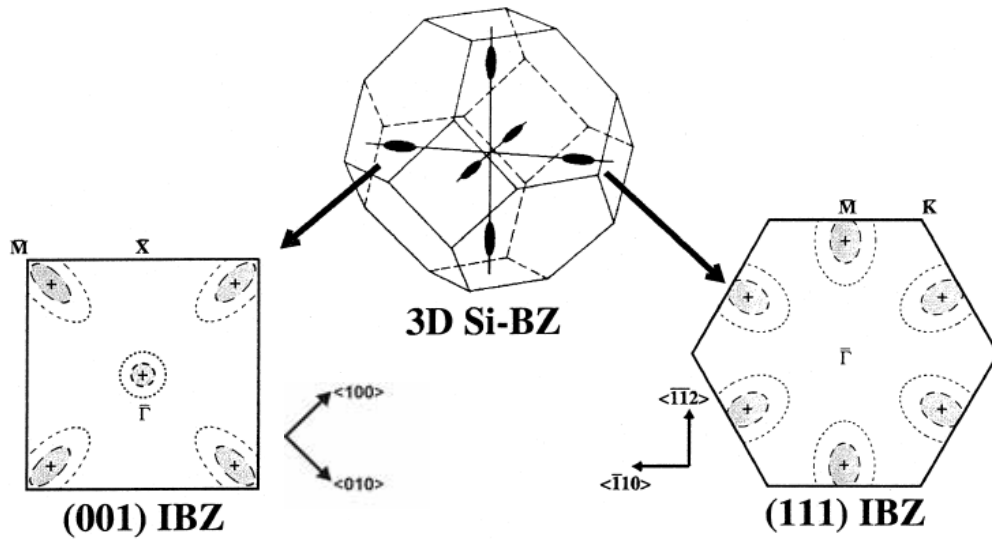


Figure 8: Zone de Brillouin 3D du Si et ses projections respectives selon les orientations (001) et (111), à gauche et à droite respectivement. Les positions des minima de bande de conduction sont indiquées (+) ainsi que les états à 0.2 eV (lignes hachurées) et à 0.6 eV (lignes en pointillés) au-dessus du minimum de la bande de conduction (CBM) (d'après [35]).

Contrairement à cela, les courbes BEEM expérimentales montrent une insensibilité par rapport aux orientations du Si, voire un comportement contre-intuitif par rapport aux modèles développés jusqu'ici, puisque les spectres montrent des intensités plus importantes pour l'interface Au/Si(111) [40-42], avec une résolution latérale BEEM assez bonne [43]. Alors que certains groupes essaient d'expliquer ces résultats à partir des modèles précédents en mettant en cause la diffusion élastique des électrons aux interfaces et la non-conservation de  $k_{xy}$  à l'interface [40-42], d'autres groupes pensent à des modèles théoriques plus élaborés [44] prenant en compte la structure de bande réaliste de l'électrode métallique.

#### I.4.2 Rôle de la structure de bande du métal

Pour des films métalliques suffisamment épais présentant un ordre atomique à longue distance, les électrons se propagent dans le potentiel périodique du réseau cristallin. L'interaction élastique avec le réseau implique la sélection de directions particulières pour les vecteurs d'onde des états  $\vec{k}$  propagatifs. L'existence de « gaps » de densités d'états pour certaines directions de l'espace réciproque définit au contraire des directions de propagation interdites. Ces « filtrages » en vecteurs d'onde dépendent de l'énergie à laquelle les électrons se propagent dans le film. Par conséquent, dans le modèle à « électrons de Bloch », le transport des électrons depuis la surface de l'échantillon jusqu'à l'interface métal/semiconducteur est défini en prenant en considération l'effet de la structure de bande du métal.

Les groupes de F. Flores et P.L. de Andres [35,44] ont ainsi développé un modèle s'intéressant à la propagation des électrons depuis la pointe STM jusqu'à l'interface métal/semiconducteur. Ils décrivent l'hamiltonien du système comme la somme de trois termes [45]:

$$\hat{H} = \hat{H}_T + \hat{H}_M + \hat{H}_I \quad (1.43)$$



où chaque hamiltonien est basé sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), avec les indices « T » pour pointe, « M » pour métal et « I » pour l'interaction pointe-métal.

Afin de simplifier le calcul, l'approximation des liaisons fortes [46] peut être utilisée. Le principe de cette approximation sera décrit dans le chapitre IV du manuscrit.

Une autre approche, utilisée par les groupes de F. Flores et P.L. de Andres, est basée sur les fonctions de Green et le formalisme de Keldysh. Le courant entre deux sites  $i$  et  $j$  de l'échantillon peut être décrit de la manière suivante:

$$J_{ij} = \frac{e}{\pi\hbar} \int Tr \left\{ \hat{T}_{ij} \left( \hat{G}_{ji}^{+-} - \hat{G}_{ij}^{+-} \right) \right\} dE \quad (1.44)$$

où  $\hat{G}^{+-}$  sont les fonctions de Green hors-équilibre du formalisme de Keldysh et  $\hat{T}_{ij}$  les coefficients de saut dans l'hamiltonien « liaisons fortes ».

A partir de l'expression (1.44), il est possible de décrire le courant BEEM dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque, selon la méthode de calcul des fonctions de Green. Le calcul dans l'espace direct permet de déterminer la propagation du courant BEEM pour une épaisseur de métal donnée, et donc d'accéder directement à la résolution latérale du BEEM. Le calcul de la distribution de courant BEEM dans l'espace réciproque permet d'étudier, dans la zone de Brillouin 2D du métal, les composantes  $k_{xy}$  des électrons qui arrivent à l'interface métal/semiconducteur.

Le calcul direct à partir de l'équation (1.44) est complexe, du fait de l'utilisation de fonctions de Green hors-équilibre  $\hat{G}^{+-}$  [47]. Par la suite, on utilisera un formalisme beaucoup plus simple, basé sur la méthode des liaisons fortes à l'équilibre. Comme ces deux méthodes ont déjà été utilisées par F. Flores et P.L. de Andres dans le cas de Au/Si(001) [48], nous allons maintenant décrire et comparer les résultats présentés afin de montrer jusqu'à quel point nos conclusions basées sur un calcul à l'équilibre peuvent être considérées fiables.

### I.4.3 Différentes approches de calculs

#### Calcul à l'équilibre

Le calcul à l'équilibre est basé sur l'approximation de Koster pour la détermination des fonctions de Green. Cette approche semi-quantitative est équivalente à un calcul de structure de bande à l'équilibre [35,48]. La direction de propagation d'un électron de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  dans le métal est dictée par le vecteur perpendiculaire à la surface d'énergie constante du métal au point  $\vec{k}_0$ . La propagation des électrons est donc plus importante pour les directions correspondant aux parties plates de la surface d'énergie constante. La figure 9 montre ici la surface à énergie constante d'Au, pour une énergie de 1 eV au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ . Les zones hachurées correspondent aux zones de faible courbure de la surface iso-énergie. La normale à ces zones est quasi-parallèle à la direction  $[111]_{Au}$ , direction de la projection de la zone de Brillouin 2D d'Au(111) pour l'étude du système Au/Si. Ces zones correspondent donc aux vecteurs d'onde  $\vec{k}$  des électrons participant majoritairement au transport selon  $[111]_{Au}$ .

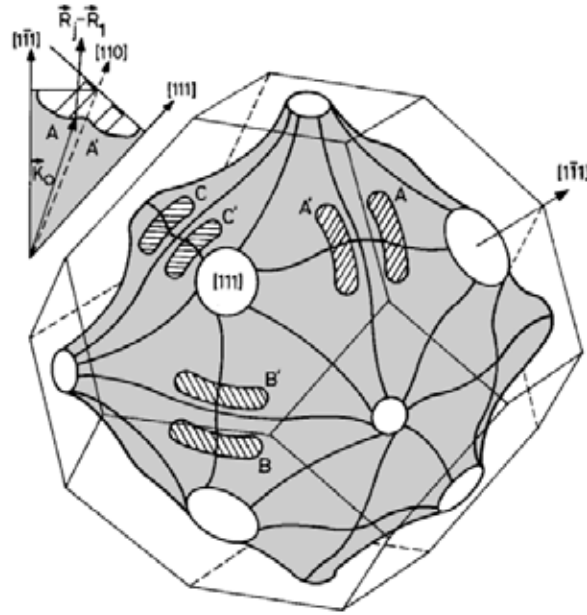


Figure 9: Représentation 3D de la surface à énergie constante d'Au pour  $E = E_F + 1.0 \text{ eV}$ . Les zones hachurées marquent les régions contribuant principalement à la distribution de courant bidimensionnelle projetée dans la direction  $[111]_{\text{Au}}$  (d'après [48]).

L'existence de « gaps » dans les directions  $[111]_{\text{Au}}$  met ici en évidence l'absence d'états de propagation pour les électrons ayant une direction du vecteur d'onde selon  $[111]_{\text{Au}}$  et qui auraient pu se projeter directement au point  $\bar{\Gamma}$  des zones de Brillouin de Si(001) et Si(111) de la figure 8. Ces « gaps » sont aussi observés selon les directions  $[001]_{\text{Au}}$ , au fur et à mesure que l'énergie des électrons augmente.

### Calcul hors-équilibre

D'une manière plus quantitative, la distribution de courant bidimensionnelle peut-être calculée dans l'espace réciproque, à partir de la formule (1.44): les résultats sont présentés sur la figure 10.

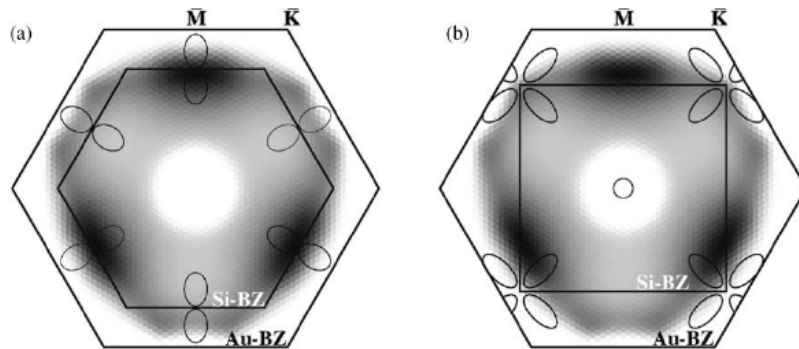


Figure 10: Superposition de la distribution spatiale calculée du courant BEEM dans l'Au (noir: fort courant, blanc: courant nul) avec les projections des minima de la bande de conduction du Si (représentés par des ellipses pour une énergie des électrons 1 eV au-dessus de  $E_F$ ): zone de Brillouin 2D d'Au (hexagone extérieur dans les deux cas); (a) zone de Brillouin 2D de Si(111) (hexagone intérieur); (b) zone de Brillouin 2D de Si(001) (carré intérieur) (d'après [48]).

On y voit la superposition de la zone de Brillouin 2D d'Au avec celle de Si orientée (111) (cf. figure 10(a)) ou (001) (cf. figure 10(b)). Les positions de la bande de conduction du Si, dans l'approximation d'une dispersion parabolique des énergies, sont représentées par des ellipses et la distribution de courant BEEM dans l'Au, calculée à partir de l'expression (1.44), est représentée par différents gradients de gris. La superposition des zones de Brillouin, revenant à considérer la conservation de la composante  $k_{xy}$  parallèle des électrons à l'interface, met ici en évidence un recouvrement plus important de la distribution du courant BEEM dans l'Au avec les bandes de conduction de Si pour l'interface Au/Si(111). Ces résultats sont en accord avec les résultats présentant un courant BEEM plus important pour l'interface Au/Si(111) [42,43] ainsi qu'une haute résolution latérale du BEEM pour ces systèmes, correspondant aux effets marqués de canalisation électronique dans Au.

Ici, les groupes de F. Flores et P.L. de Andres montrent, dans le cas du système Au(111)/Si(001) ou (111) [35,44,48], les résultats suivants:

(i) Le calcul à l'équilibre (figure 9) met en évidence une distribution spatiale de courant pour les électrons se propageant dans Au(111) de symétrie 3.

(ii) Dans l'approche hors équilibre, on retrouve sous certaines conditions une symétrie 3 pour la distribution spatiale de courant dans le film d'Au [48], similaire aux résultats obtenus par l'approche à l'équilibre.

Certaines caractéristiques des résultats hors-équilibre sont similaires à celles obtenues déjà par l'analyse des normales aux surfaces équipotentielles, comme le montre la figure 9: en particulier, on observe une absence totale d'états de propagation pour les électrons dans l'Au selon la direction  $[111]_{Au}$ . Ce résultat est important parce qu'il est en contradiction avec le modèle des électrons libres, pour lequel la distribution en  $\vec{k}$  des électrons était définie par un cône d'acceptance défini autour de la normale à la surface Au, la direction  $[111]_{Au}$ .

Cet aspect, commun à la fois dans l'approche à l'équilibre et l'approche hors-équilibre, marque un point distinctif fondamental des modèles qui tiennent compte de la structure électronique dans les milieux de propagation par rapport aux modèles à « électrons libres »: la structure périodique du métal détermine les directions de propagation et des vecteurs d'onde des électrons chauds à un point tel qu'il existe un effet de perte de mémoire de la direction d'entrée des électrons émis par la pointe STM, déjà après quatre ou cinq couches atomiques.

Ainsi, le développement de modèles à « électrons de Bloch » a mis en évidence la possibilité d'interpréter les résultats expérimentaux présentant des électrons avec des composantes parallèles des vecteurs d'onde  $k_{xy}$  importantes, non par la non-conservation  $k_{xy}$  à l'interface, mais par le rôle important de l'interaction des électrons avec la structure de bande du métal. En se propageant dans le métal, les électrons acquièrent des directions de vecteur d'onde privilégiées, qui, à l'interface métal/semiconducteur, peuvent, par superposition des zones de Brillouin des deux matériaux, correspondre à des points, dans la bande de conduction du semiconducteur, à forte composante parallèle du vecteur d'onde. Ces électrons peuvent ainsi entrer dans le semiconducteur et être collectés comme courant BEEM  $I_C$ .

Comme ces résultats peuvent être obtenus qualitativement par l'approche que l'on a appelée « à l'équilibre » et comme une analyse vraiment quantitative demanderait le calcul en fonction de l'énergie de l'amplitude des éléments de transition rendant compte de la transmission des électrons à l'interface métal/semiconducteur (que F. Flores et *al.* posent

unitaire [48], en se limitant au calcul de la projection du courant sur les densités d'états du semiconducteur), on se limitera dans la suite de ce travail à l'utilisation de l'approche à l'équilibre, pour répondre à la question: est-il possible ou non de considérer la propagation des électrons chauds avec la conservation de la composante  $k_{xy}$  à l'interface métal/semiconducteur?



# **Chapitre II.**

# **Montage expérimental**

Afin de protéger les échantillons des pollutions liées à l'atmosphère environnante, nous utilisons un environnement ultra-vide (Ultra High Vacuum, UHV) sous une pression de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar, maintenue en permanence par une pompe ionique et la sublimation automatique de filaments de Titane. L'enceinte ultra-vide utilisée pour ces travaux de thèse est constituée de différentes chambres: la chambre d'introduction des échantillons dans l'enceinte UHV, la chambre de préparation des pointes pour la microscopie, la chambre de croissance des films métalliques et la chambre de microscopie STM/BEEM. La figure 11 permet de donner une vision globale de la répartition des différentes chambres dans l'enceinte. Le montage repose sur un bloc de granit, les pieds de l'ensemble étant découplés du bâtiment.

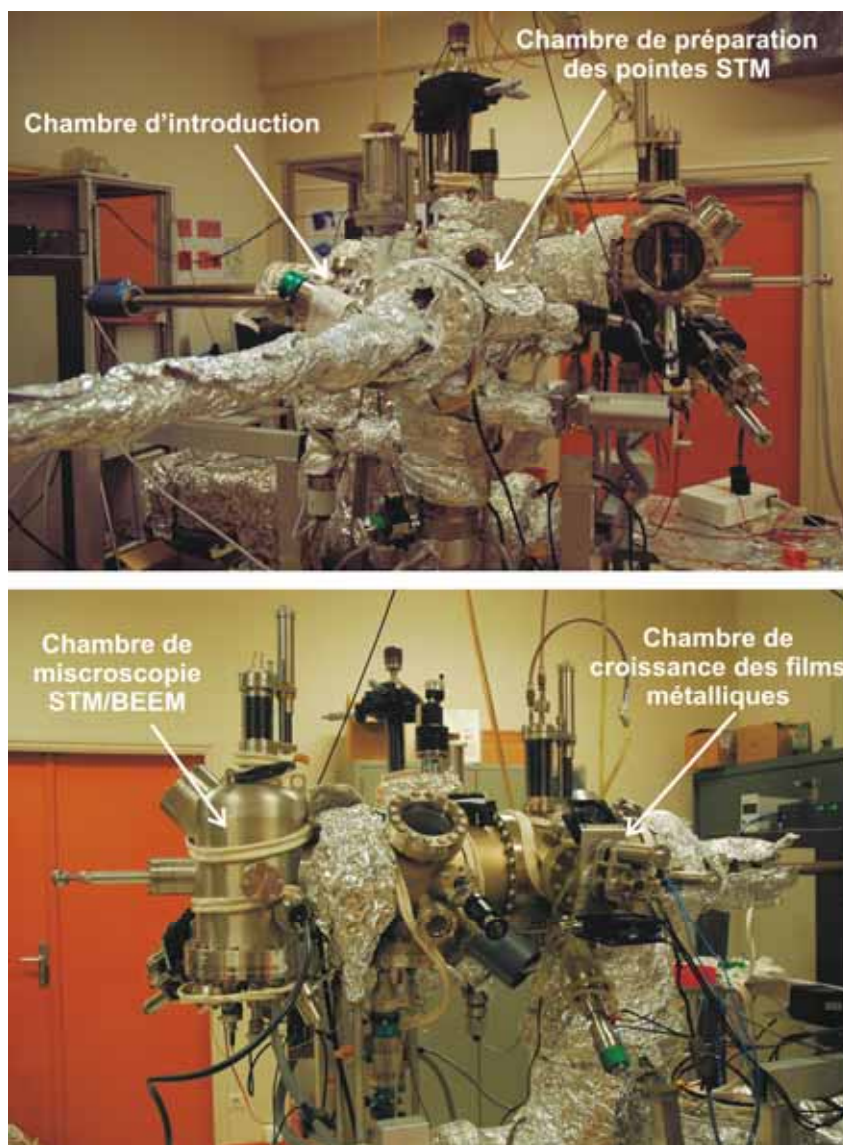


Figure 11: Deux vues de l'enceinte STM/BEEM.

Les échantillons sont montés sur des porte-échantillons en acier inoxydable ou en tantale, de standard Omicron pour les mesures STM, ou développés spécifiquement au laboratoire pour les mesures BEEM. La manipulation des échantillons et des pointes dans le bâti est assurée par des wobble-sticks et des cannes de transfert magnétiques et mécaniques portant des carrousels contenant six positions de stockage.

## II.1 Chambre d'introduction des échantillons

Un sas d'introduction permet d'introduire les échantillons et les pointes STM dans l'enceinte ultravide. Une pompe primaire (pompe à palettes) est montée sur les premiers étages d'une pompe turbo-moléculaire permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar dans le sas. Une vanne permet ensuite de faire communiquer le sas d'introduction avec l'ensemble de l'enceinte UHV afin de transférer les échantillons. Dans ce sas d'introduction, il est aussi possible de stocker les substrats sous vide statique avant utilisation.

## II. 2 Chambre de préparation des pointes STM

### Elaboration des pointes STM (à l'air)

Les métaux utilisés pour la fabrication de pointes STM sont en général le tungstène (W) ou l'alliage platine-iridium (PtIr), car ces matériaux présentent une densité d'états électroniques relativement constante autour du niveau de Fermi. Afin d'obtenir une résolution optimale pour les images STM, il est important de réaliser des pointes ayant un apex très fin à leur extrémité. Pour cela, nous utilisons deux types de pointes:

- Les pointes en PtIr sont des pointes obtenues après étirement d'un fil constitué d'un alliage PtIr de diamètre 250  $\mu\text{m}$ . Leur avantage est leur stabilité chimique à pression atmosphérique, évitant ainsi tout traitement de désoxydation. Ces pointes, du fait de leur procédé de fabrication, sont cependant en général de qualité moins reproductible que les pointes en tungstène.

- Les pointes de tungstène sont préparées par attaque électrochimique d'un fil de tungstène de diamètre 250  $\mu\text{m}$  par une solution de soude ( $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les demi-réactions simplifiées ont la forme suivante:



Un dispositif électronique permet d'ajuster les différents paramètres qui agissent sur l'électrolyse (temps de coupure, tension initiale entre les électrodes, etc.). La qualité et la reproductibilité des pointes obtenues vont dépendre de ces paramètres et de la forme du ménisque initial créé par l'électrolyte sur le fil. Cette voie électrochimique permet la réalisation de jeux de pointes de forme reproductible, ayant un apex très fin. Cependant, les pointes en tungstène s'oxydant à l'air, la couche d'oxyde empêche un bon contact tunnel de la pointe STM avec l'échantillon à étudier. Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement préalable sous UHV avant leur utilisation.

### Désoxydation des pointes sous UHV

La désoxydation des pointes s'effectue par chauffage de la pointe jusqu'à la température de sublimation de l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ . L'échauffement est réalisé par la mise en contact thermique de la pointe STM avec un filament de tungstène à travers lequel un courant continu circule. La pointe est chauffée à 600  $^{\circ}\text{C}$ , pendant vingt minutes, permettant ainsi la sublimation complète de l'oxyde. Une technique alternative consiste à mettre en contact une lame de Tantale avec la pointe en tungstène, et de faire passer un courant continu depuis la lame jusqu'au porte-pointe STM où le courant s'évacue par un des pieds: un échauffement va se créer au niveau du contact entre la lame et la pointe, permettant ainsi la



sublimation de l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ . La puissance fournie par l'alimentation est de l'ordre de 5 W. La figure 12 représente un schéma de la chambre de désoxydation.

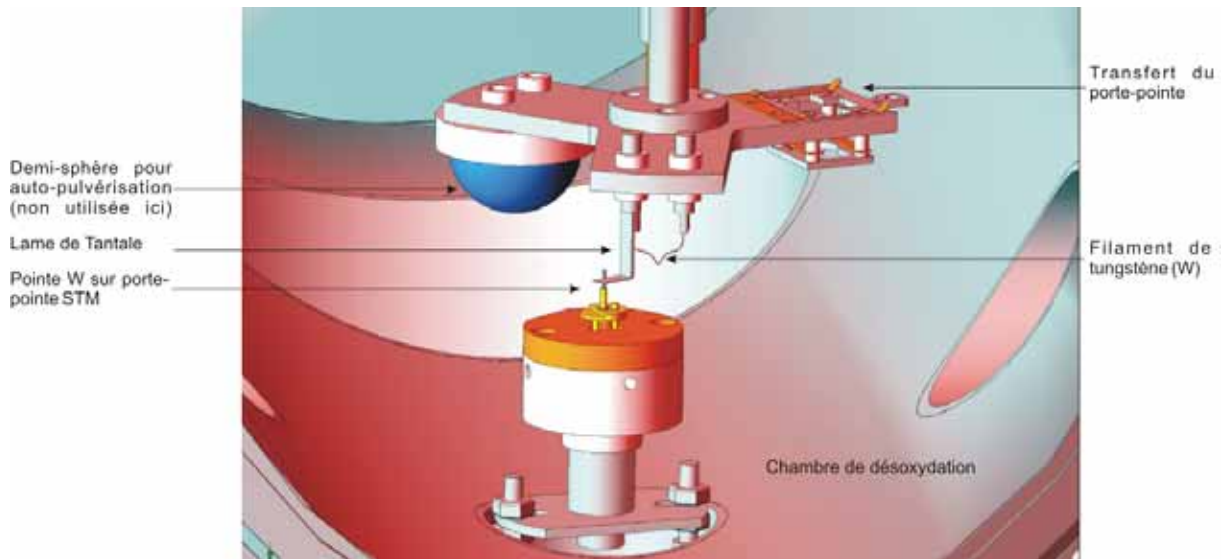


Figure 12: Schéma représentant la chambre de désoxydation. Une table (x,y,z) permet d'amener la lame de tantale (ou le filament de tungstène) au contact de la pointe STM en tungstène, après avoir ôté celle-ci de sa cage.

### II.3 Chambre de croissance des films métalliques

#### Préparation des échantillons dans l'enceinte MBE (Molecular Beam Epitaxy)

Avant de déposer les films métalliques dans l'enceinte STM/BEEM, les substrats sont préalablement préparés dans une enceinte d'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) dédiée à la croissance de semiconducteurs III-V.

Les échantillons sont réalisés à partir de substrats commerciaux de GaAs(001), fortement dopé ( $n^+$ ) afin d'obtenir un bon contact ohmique entre l'échantillon et la pelle sur laquelle il est collé. Sur ce monocristal GaAs dopé  $n^+$ , une couche tampon de GaAs dopé n-Si (concentration de dopants de  $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) d'épaisseur  $1.5 \mu\text{m}$  est déposée, permettant à la fois de faire croître un monocristal avec moins de défauts, mais aussi de définir une bonne courbure de bande du substrat semiconducteur, favorable à la collection d'électrons pour les mesures BEEM.

Ensuite, une couche de protection (cap) d'arsenic amorphe (d'épaisseur quelques micromètres) est déposée afin de protéger la surface des échantillons lors de leur transfert à pression atmosphérique depuis l'enceinte MBE vers l'enceinte STM/BEEM.

#### Désencapsulation dans l'enceinte STM/BEEM

La chambre de croissance dispose d'un four permettant la désencapsulation de la couche d'arsenic protégeant les substrats de GaAs. Après chauffage du substrat à  $150^\circ\text{C}$  pendant une nuit, une rampe de températures croissantes est réalisée jusqu'à atteindre la température de  $475^\circ\text{C}$  (typiquement  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Le contrôle de la température du substrat est assuré par un pyromètre placé face à l'échantillon. Un piège froid entoure le four; il est régulièrement rempli d'azote liquide afin de garantir la qualité de cette étape de désencapsulation. La

température finale de désencapsulation utilisée dans cette étude permet l'obtention d'une surface GaAs(001) riche en arsenic, présentant la reconstruction de surface de type As(2\*4).

### **Dépôt de films/plots métalliques in situ**

Ensuite, des films métalliques de fer ou d'or sont déposés sur les substrats de GaAs nus, à partir de cellules de Knudsen. Lors du dépôt d'un film métallique, la cellule est chauffée progressivement via l'application d'un courant continu dans un filament de tungstène en contact avec le creuset. Celui-ci chauffe le creuset jusqu'à atteindre la température d'évaporation du métal. Un dispositif de refroidissement autour des cellules (ventilation et circulation d'eau) permet d'empêcher le dégazage de l'environnement de la cellule et d'éviter la pollution du flux métallique. Les vitesses de dépôt des films de Fe et d'Au sont calibrées préalablement par une microbalance à quartz, en tenant compte de la géométrie de l'arrivée des flux par rapport au quartz. Les vitesses de dépôt des cellules de fer et d'or sont respectivement de l'ordre de  $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $4.1 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  (pour des courants continus de 10.6 A et 6.1 A). Pour le dépôt de plots métalliques, un masque est placé devant l'échantillon (les détails sont précisés dans la partie II.4.2).

Les interfaces des hétérostructures sont donc de qualité MBE. Il faut noter ici la rapidité de mise en œuvre: en effet, l'élaboration de l'échantillon et les caractérisations par STM/BEEM peuvent être effectuées dans la même journée.

## **II.4 Chambre de microscopie STM/BEEM**

### **II.4.1 Généralités**

Cette chambre est équipée d'un microscope VT-STM (Omicron) opérant à température ambiante et modifié pour les mesures BEEM.

#### **Modes de fonctionnement: STM standard ou BEEM**

Les circuits de mesures des courants tunnel  $I_T$  et BEEM  $I_C$  sont indépendants. Les deux préamplificateurs servant à amplifier les signaux de courants tunnel  $I_T$  et BEEM  $I_C$  sont placés dans l'enceinte ultra-vide, proches des points de mesure afin de limiter le bruit électronique. Les amplificateurs sont eux placés à pression atmosphérique. La collection d'un courant BEEM  $I_C$  de faible amplitude (de l'ordre du pico-Ampère) avec un rapport signal/bruit satisfaisant implique des contraintes spécifiques sur le design des échantillons et sur la méthode de mesure.

Les branchements électriques diffèrent pour les mesures STM ou BEEM. Pour travailler en mode STM standard, le porte-échantillon est mis à la masse par le tiroir dans lequel il est inséré. En mode BEEM, la géométrie liée à l'utilisation de plots métalliques impose la modification des branchements BEEM par rapport au porte-échantillon standard. Afin de répondre à ces modifications, un porte-échantillon spécifique en inox a été élaboré au laboratoire.

De plus, pour optimiser les prises de mesure, le contact arrière de l'échantillon sur le porte-échantillon est établi par un collage à l'indium, permettant d'obtenir ainsi un bon contact ohmique.

## II.4.2 Contraintes spécifiques à la technique BEEM

### Résistance de jonction type contact Schottky : courant de fuite

Les mesures BEEM étant effectuées à température ambiante, un courant d'électrons thermo-excités franchit continuellement la barrière Schottky et affecte la mesure. A température ambiante et pour des hauteurs de barrière Schottky inférieures à 1 eV, ce bruit de fond peut devenir supérieur au signal BEEM rendant la mesure difficile.

Afin d'évaluer le courant de fuite pouvant passer à travers la jonction, on évalue la résistance de jonction à tension nulle  $R_0$  donnée par la formule suivante (cf. équation (1.18)):

$$\left. \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0} = \left. \frac{J_0 e}{k_B T} e^{\frac{eV}{nk_B T}} \right)_{V=0} = \frac{J_0 e}{k_B T} = \frac{1}{R_0 S} \quad (2.1)$$

Avec  $J_0 = A^* T^2 e^{\frac{-\Phi_{SB}}{k_B T}}$ ,  $A^*$  correspondant à la constante de Richardson,  $\Phi_{SB}$  la hauteur de la barrière Schottky,  $S$  la surface de la diode Schottky et  $e$  à la charge de l'électron.

Pour conserver un courant de fuite suffisamment faible à température ambiante (typiquement 300 K), c'est-à-dire inférieur au pico-Ampère, il est nécessaire d'obtenir des résistances de jonction de l'ordre de  $10^8 \Omega$ . Les valeurs de  $T$  et  $J_0$  étant fixées ( $\Phi_{SB}$  étant de l'ordre de 0.9 eV et 0.7 eV respectivement pour les contacts Au/GaAs et Fe/GaAs), il est possible d'augmenter la résistance  $R_0$  en diminuant la surface des jonctions. Dans ce but, nous avons donc choisi de travailler avec des plots métalliques déposés sur le substrat semiconducteur.

Une seconde source de bruit est liée à l'existence d'une faible tension d'entrée (offset) sur le préamplificateur de mesure du courant BEEM (quelques  $\mu\text{eV}$ ). Cet offset conduit à l'existence d'une légère polarisation de la jonction Schottky, et donc d'un faible courant diffusif vers le semiconducteur. Là encore, l'utilisation de plots métalliques permet de diminuer cette contribution diffusive en augmentant suffisamment la résistance de jonction.

Enfin, une autre source de bruit potentiel sur le signal BEEM est la présence d'un courant photo-excité. Pour s'en affranchir, les mesures sont effectuées dans l'obscurité complète.

### Croissance de plots métalliques

Afin de répondre aux contraintes pour les mesures BEEM, les films métalliques sont déposés sous forme de plots sur le substrat semiconducteur GaAs(001). Pour faire croître ces plots, un masque en bronze-béryllium a été élaboré de sorte à pouvoir être transférable in situ sur les porte-échantillons BEEM, comme le montre la figure 13. Le masque comporte deux tailles de trous différents; des mesures sur un échantillon de 10 nm de fer déposé sur GaAs(001) donnent des diamètres moyens de 410 et 480  $\mu\text{m}$  pour chacun des sous-réseaux.

Ce système de masque solidaire de l'échantillon permet de déposer des films métalliques de fer et d'or ou des multicouches de ces matériaux, en incidence normale, s'affranchissant ainsi des effets d'ombrage pendant le dépôt.

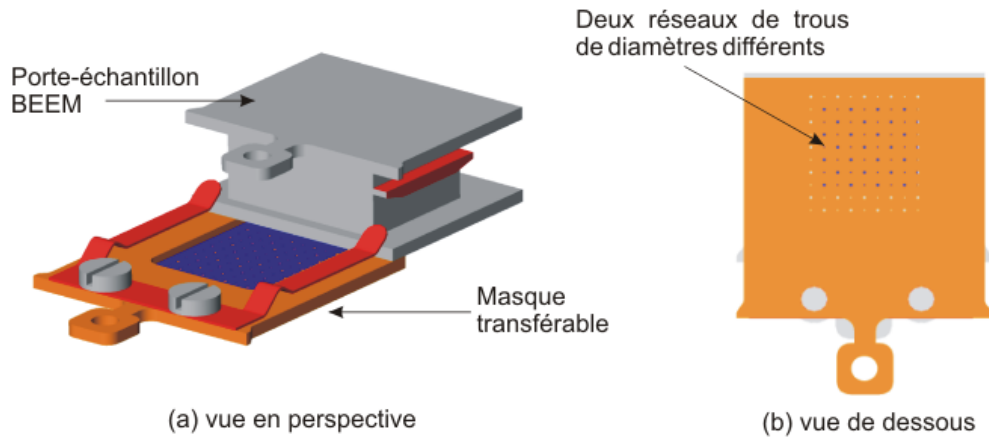


Figure 13: Schéma représentant le masque en bronze-béryllium utilisé pour le dépôt de plots métalliques *in situ*. (a) la vue en perspective représente le transfert du masque sur le porte-échantillon BEEM. (b) la vue de dessous montre le réseau de trous permettant le dépôt de plots, à travers masque, sur la surface de l'échantillon.

### Branchements électriques spécifiques aux mesures BEEM

Afin de pouvoir collecter le courant BEEM à l'arrière de l'échantillon, il faut changer de configuration électrique: en déconnectant la mise à la masse du tiroir porte-échantillon, le porte-échantillon est maintenant électriquement flottant. La mise à la masse de la surface du plot isolé de l'échantillon se fait par l'approche d'un fil d'Au de diamètre 20  $\mu\text{m}$  monté sur un translateur et un tilteur deux axes. Le fil d'Au est amené dans la tête du STM à travers une fenêtre initialement prévue pour l'évaporation *in situ*. On contrôle l'approche du fil par la même caméra utilisée pour l'approche de la pointe STM. La figure 14 présente un cliché permettant de visualiser les approches du fil d'Au et de la pointe STM sur un plot d'Au. Ce fil d'Au peut être aussi utilisé pour des caractérisations  $I(V)$  intégrées spatialement sur chaque plot, permettant de déterminer la résistance de jonction de ces plots ( $R_J \sim 50\text{-}100 \text{ M}\Omega$ ).



Figure 14: Cliché pris depuis la caméra montrant les contacts du fil d'Au et de la pointe STM sur un plot métallique d'Au, d'épaisseur 5nm, sur un substrat de GaAs(001). Les réflexions de la pointe et du fil à la surface de l'échantillon permettent une approche précise.

Enfin, le courant BEEM est collecté par un des balais (servant initialement à changer la température de l'échantillon dans le mode VT-STM) contactant une ailette située sur le côté de la pelle BEEM, comme le présente la figure 15. Ce balai est relié au circuit électronique de mesure du courant BEEM.

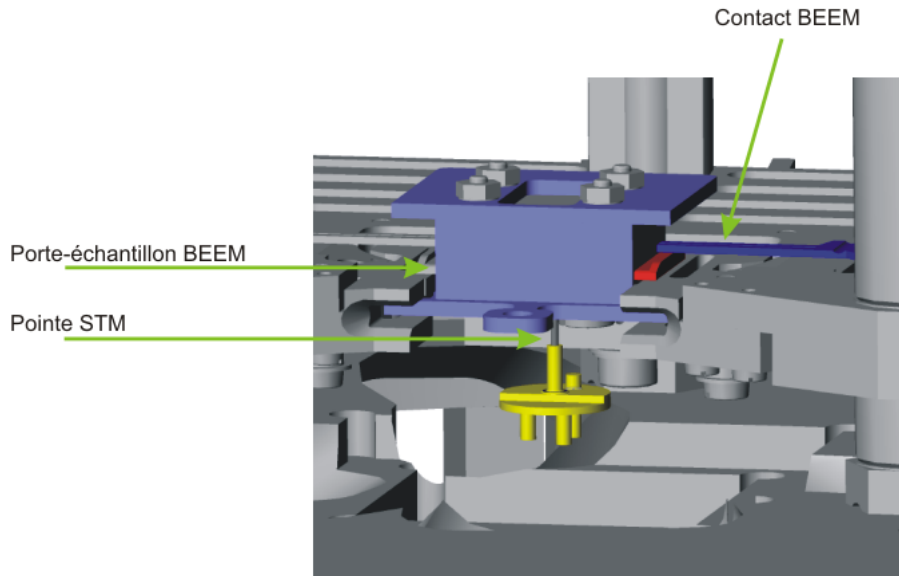


Figure 15: Schéma représentant le porte-échantillon BEEM inséré dans la tête du microscope. La pointe STM est mise en contact tunnel avec la surface de l'échantillon (non visible sous cet angle de vue). Un des balais est mis en contact avec le côté du porte-échantillon afin de collecter le courant BEEM. Le tube piézoélectrique n'est pas représenté.

### Résistance dans le plan du film métallique

L'encombrement géométrique de la pointe STM et du fil d'Au impose une distance entre ces contacts de quelques centaines de micromètres. Si l'épaisseur du film est trop faible, une résistance  $R_{\text{film}}$  dans le plan peut devenir non négligeable. Le potentiel de surface sous la pointe STM n'est plus égal à zéro du fait de la tension  $\Delta U \approx R_{\text{film}} (I_T - I_C)$  apparaissant entre la pointe et la masse, si on se réfère à la figure 16, schématisant le circuit électrique du montage. En conséquence, l'énergie des électrons injectés sous la pointe se trouve décalée décalant d'un terme  $e\Delta U$ . Sur les spectres  $I_C(U_{\text{gap}})$ , on aura donc un décalage en énergie de la mesure de la hauteur de barrière qui sera  $e\Delta U$ .

Afin d'éviter cette résistance dans le plan du film, il faut donc s'assurer de la bonne continuité électrique dans le plan, c'est-à-dire garantir la percolation des différents grains formant le film métallique. L'épaisseur des films doit donc être suffisamment importante pour obtenir une résistance  $R_{\text{film}}$  faible, mais il ne faut pas atteindre des épaisseurs de film très supérieures aux libres parcours moyens  $\lambda$  des électrons pour ces films. Par exemple pour les films de Fe ou d'Au,  $\lambda_{\text{Fe}}$  et  $\lambda_{\text{Au}}$  sont respectivement de l'ordre de 1 et 10 nm [49]. Sachant que l'amplitude du courant BEEM diminue exponentiellement avec l'épaisseur du film, il est donc important de rester sensible à la détection du courant BEEM en déposant des films d'épaisseurs comparables aux libres parcours moyens des électrons.

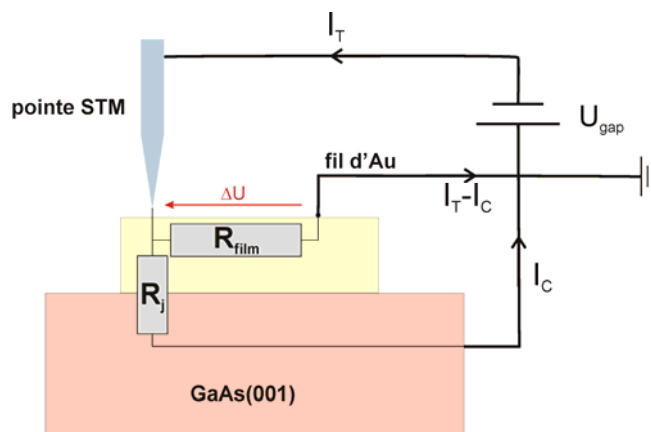


Figure 16: Schéma du contact du fil d'Au sur un plot métallique. La résistance de jonction et la résistance dans le plan du film sont notées  $R_J$  et  $R_{film}$ , respectivement.

### II.4.3 Mesures sous champ magnétique $B$

Afin de réaliser des mesures de transport d'électrons chauds sous champ magnétique, nous avons mis en place, au cours de la thèse, un électro-aimant constitué de deux bobines en série et d'un noyau en Fer doux (élaboré au laboratoire). Le schéma du montage de cet aimant sur la tête du STM, ainsi qu'une photographie, est présenté sur la figure 17. Sa géométrie particulière permet l'application d'un champ magnétique dans le plan de l'échantillon. Les contraintes spatiales permettent seulement une translation de l'aimant en  $z$ , la direction du champ magnétique dans le plan est fixée perpendiculairement à la glissière du porte-échantillon. Le bobinage est réparti sur deux bobines identiques comportant des spires de fil de cuivre (diamètre de 1.2 mm) gainé de Kapton. L'alimentation des bobines est pilotée par le logiciel Testpoint®, permettant ainsi de modifier le sens et l'amplitude du champ magnétique appliqué et d'effectuer des cycles d'hystérésis  $I_C(B)$ . La gamme de champ magnétique accessible est limitée par l'échauffement des bobines par effet Joule. La gamme de champ utilisée est donc 0-0.03 T, de manière routinière. Il est possible d'appliquer des impulsions de champ magnétique jusqu'à 0.06 T pour saturer l'échantillon pendant un temps bref.

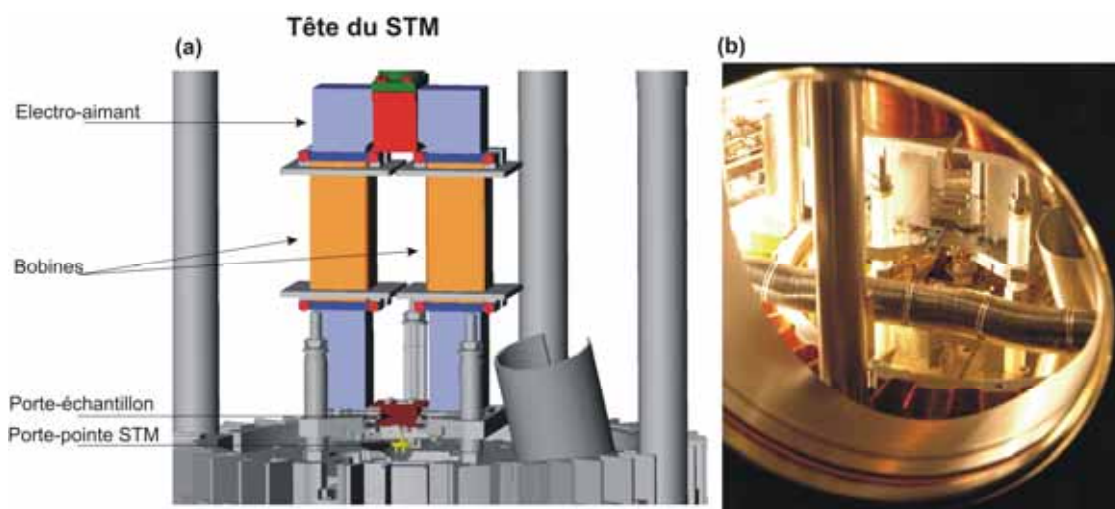


Figure 17: (a) Schéma de la tête du microscope STM modifiée par la mise en place d'un électro-aimant au-dessus du porte-échantillon.  
(b) Photographie de la tête du STM à travers le hublot.



# **Chapitre III.**

## **Système modèle Au/GaAs(001): croissance et propriétés physiques**



La première partie de ce travail de thèse a été de valider le montage expérimental dans le but de réaliser des mesures BEEM complémentaires aux mesures intégrées spatialement (photoémission, transport électrique) mises en œuvre au laboratoire. Les systèmes étudiés sont des hétérostructures formées à base de semiconducteurs III-V, plus particulièrement à base de monocristaux d'arséniure de gallium orienté (001).

Pour commencer nos études, nous avons choisi une première interface simple, le contact Schottky modèle Au/GaAs(001), déjà bien étudié dans la littérature. Dans cette partie, nous nous focaliserons dans un premier temps sur les propriétés physiques, chimiques et structurales de l'hétérostructure réalisée. Ensuite, les propriétés électriques obtenues à partir de mesures intégrées spatialement sur les jonctions seront présentées.

### III.1 Propriétés structurales et chimiques du système Au/GaAs(001)

Avant de caractériser le contact Au/GaAs(001) par BEEM, nous avons dans un premier temps étudié la croissance du contact Schottky par différentes caractérisations de surface. Les techniques utilisées ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

#### III.1.1 Croissance épitaxiale: contrôle par RHEED

##### Réseaux cristallins

Les matériaux utilisés ont des structures cubiques: le monocristal de GaAs est défini par un réseau de type zinc-blende, avec un paramètre de maille de 0.565 nm. Le monocristal d'Au est défini par un réseau cubique faces centrées (CFC), avec un paramètre de maille de 0.408 nm. Leurs structures respectives sont schématisées sur la figure 18.

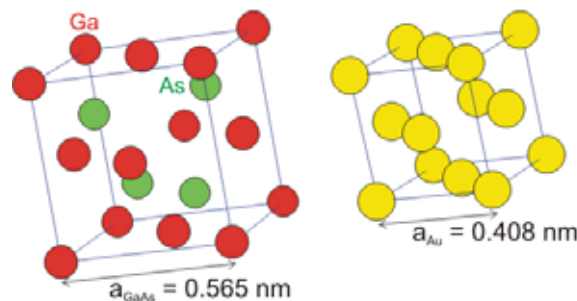


Figure 18: Schéma des réseaux cristallins de GaAs et d'Au.

##### Épitaxie à Jets Moléculaires (MBE)

La croissance des échantillons Au/GaAs(001) est réalisée dans l'enceinte MBE (Molecular Beam Epitaxy), sous ultravide [22]. Sur le substrat monocristallin GaAs(001) dopé  $n^+$  est déposée une couche tampon de GaAs dopée Si ( $N_D = 4.10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) d'épaisseur 1.5  $\mu\text{m}$ . Les atomes de Gallium, d'Arsenic et de Silicium sont évaporés depuis des cellules de Knudsen sur le substrat à température ambiante.

##### Diffraction des électrons en surface: RHEED

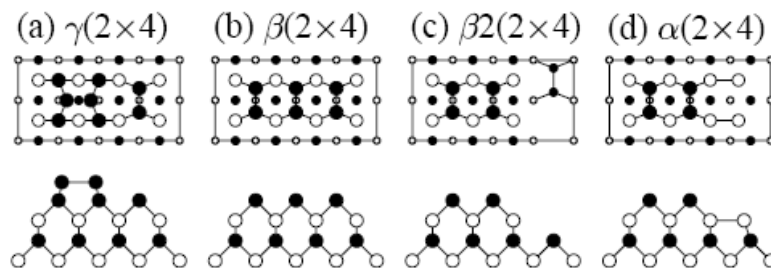
La croissance des films est contrôlée par la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED en anglais pour Reflection High Energy Electron Diffraction). Cette technique utilise un canon émettant un faisceau monocinétique d'électrons d'énergie de 10 keV.

Ces électrons arrivent en incidence très rasante (typiquement  $1^\circ$ ) à la surface de l'échantillon en cours de dépôt. Les électrons réfléchis sont ensuite collectés sur un écran fluorescent formant une figure de diffraction. Cette technique de diffraction de surface permet d'apporter des informations pertinentes sur la croissance des échantillons: les paramètres de maille et la symétrie des réseaux de surface, les relations d'épitaxie entre le film déposé et le substrat, mais aussi les modes de croissance et les vitesses de dépôt dans le cas des croissances bidimensionnelles. Cette dernière information permet le contrôle précis de l'épaisseur du film déposé, avec une erreur très inférieure au plan atomique. Pour plus de détails sur la technique, le lecteur pourra se référer à la thèse de J. C. Le Breton [22].

### **Croissance du contact Schottky Au/GaAs(001): couche tampon GaAs(001)**

La croissance du système Au/GaAs(001) s'effectue en deux étapes. Il s'agit d'abord d'épitaxier une couche tampon de GaAs(001) sur le substrat commercial GaAs(001) désoxydé à  $630^\circ\text{C}$  sous flux d'arsenic, présentant une certaine rugosité et des défauts.

La croissance de la couche tampon de GaAs(001) est contrôlée par le RHEED in situ. Le dernier plan en surface correspond à une brisure de symétrie pour les atomes: en effet, en surface les atomes ont des liaisons pendantes. Afin de minimiser l'énergie de surface, les atomes constituant le dernier plan atomique s'organisent différemment des atomes en volume, ce qui crée une reconstruction de surface. Pour le cas de la surface GaAs(001), plusieurs reconstructions de surface sont envisageables. Pour les échantillons étudiés au laboratoire [22,50], la reconstruction favorisée est une surface GaAs(001)-As( $2\times 4$ ), surface riche en arsenic, dont la reconstruction est bien définie. Les atomes d'arsenic en surface se lient par deux afin de diminuer le nombre de liaisons pendantes: ils se forment spontanément des lignes de dimères d'arsenic. Les différents modèles structuraux proposés pour la reconstruction de surface GaAs(001)-As( $2\times 4$ ) sont schématisés sur la figure 19 [51].



*Figure 19: 4 modèles proposés pour la reconstruction de surface GaAs(001)-As( $2\times 4$ ). La première ligne présente les différentes structures vues de dessus, la seconde ligne, vues en coupe. Les atomes noirs correspondent aux atomes d'As, les atomes blancs aux atomes de Ga. Les cercles les plus gros symbolisent les atomes les plus proches de la surface. Cette figure est extraite de la référence [51].*

La phase la plus stable pour cette reconstruction est la phase As- $\beta 2(2\times 4)$  [52-54]. Cette phase présente en surface deux dimères d'As suivis de deux dimères manquants, ce qui définit la maille unité. Par convention, les lignes de dimères d'As formées sont parallèles à la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ .

La notation As(2x4) correspond au fait que la maille de surface a des paramètres différents de ceux de la maille de surface obtenue par troncature de la structure de volume. La figure 20(c) présente un schéma de la reconstruction de surface, avec la maille en volume représentée par un carré rouge (trait en pointillés) et la maille en surface par un rectangle en violet (trait plein). En comparant les dimensions de ces deux mailles, le paramètre de la maille en surface est deux fois plus grand selon la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et quatre fois plus grand selon la direction  $[110]_{\text{GaAs}}$ . Ces changements de dimensions définissent ainsi la reconstruction de surface As(2\*4) de GaAs(001).

Les clichés RHEED obtenus pour la surface GaAs(001) après la croissance de la couche tampon sont présentés sur la figure 20, pour un faisceau d'électrons parallèle à la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  (cf. figure 20(a)) ou à la direction  $[110]_{\text{GaAs}}$  (cf. figure 20(b)). Les raies de diffraction obtenues sont fines, traduisant une surface plane. La distance entre les raies de diffraction principales (trait plein, jaune) est la même pour les deux directions, signe d'une maille carrée dans le réseau direct. La présence de raies de diffraction de surstructure (trait en pointillés, jaune) pour les deux azimuts  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$  confirme l'existence de la reconstruction de surface GaAs(001)-As(2\*4): on observe trois raies de surstructure dans l'azimut  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  contre une raie de surstructure dans l'azimut  $[110]_{\text{GaAs}}$ , correspondant au quadruplement et au dédoublement de la maille de surface dans les directions  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$ , respectivement.

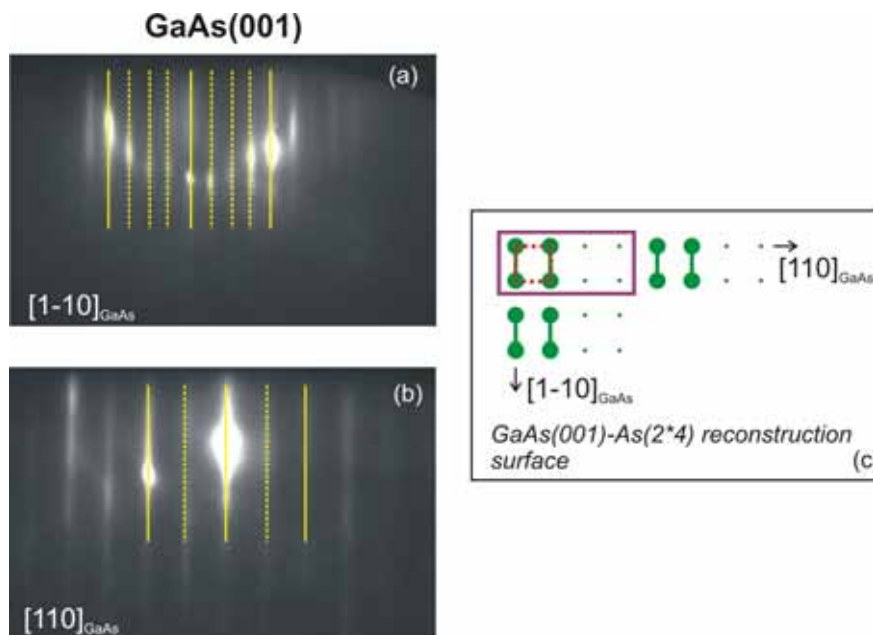


Figure 20: (a) et (b) Clichés RHEED de la surface de la couche tampon GaAs(001), pour un faisceau d'électrons aligné selon les directions  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$ , respectivement (raies de diffraction entières: traits pleins; raies de surstructure: traits en pointillés). (c) Schéma de la reconstruction de surface As(2\*4) de GaAs(001).

Une fois la couche tampon GaAs(001) épitaxiée, l'échantillon est transféré dans une chambre annexe afin réaliser la croissance du film métallique. Ce transfert permet d'éviter de contaminer le film métallique par la présence d'As résiduel dans l'enceinte MBE.

**Croissance du contact Schottky Au/GaAs(001): film d'Au**

Il s'agit de réaliser la croissance d'un film d'Au d'épaisseur 15nm. Les atomes d'Au sont évaporés depuis une cellule de Knudsen à la surface reconstruite GaAs(001)-As(2x4). La vitesse de dépôt est préalablement calibrée par une microbalance à quartz placée en face de la cellule. On contrôle, après dépôt, la qualité du film par RHEED, pour différentes directions du faisceau d'électrons incident. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 21.

En alignant le faisceau d'électrons parallèlement aux deux directions du substrat GaAs(001) sous-jacent, on observe les clichés RHEED (figure 21, (c) et (d)) correspondant à la surface d'Au. Les raies de diffraction sont fines, traduisant une surface lisse. De plus, lorsque le faisceau d'électrons est parallèle à  $[110]_{\text{GaAs}}$ , la distance entre les raies de diffraction (notée  $a^*$ ) est égale à celle observée pour les clichés RHEED associés à la surface GaAs(001) (ces clichés sont représentés à nouveau sur les figures 21(a) et (b) pour simplifier la comparaison). Cependant, la distance entre les raies varie d'un facteur  $\sqrt{2}$  lorsque le faisceau d'électrons incident est tournée de  $90^\circ$  (c'est-à-dire parallèle à  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ ). Ce changement est caractéristique d'une croissance épitaxiée suivant la face (110) d'Au.

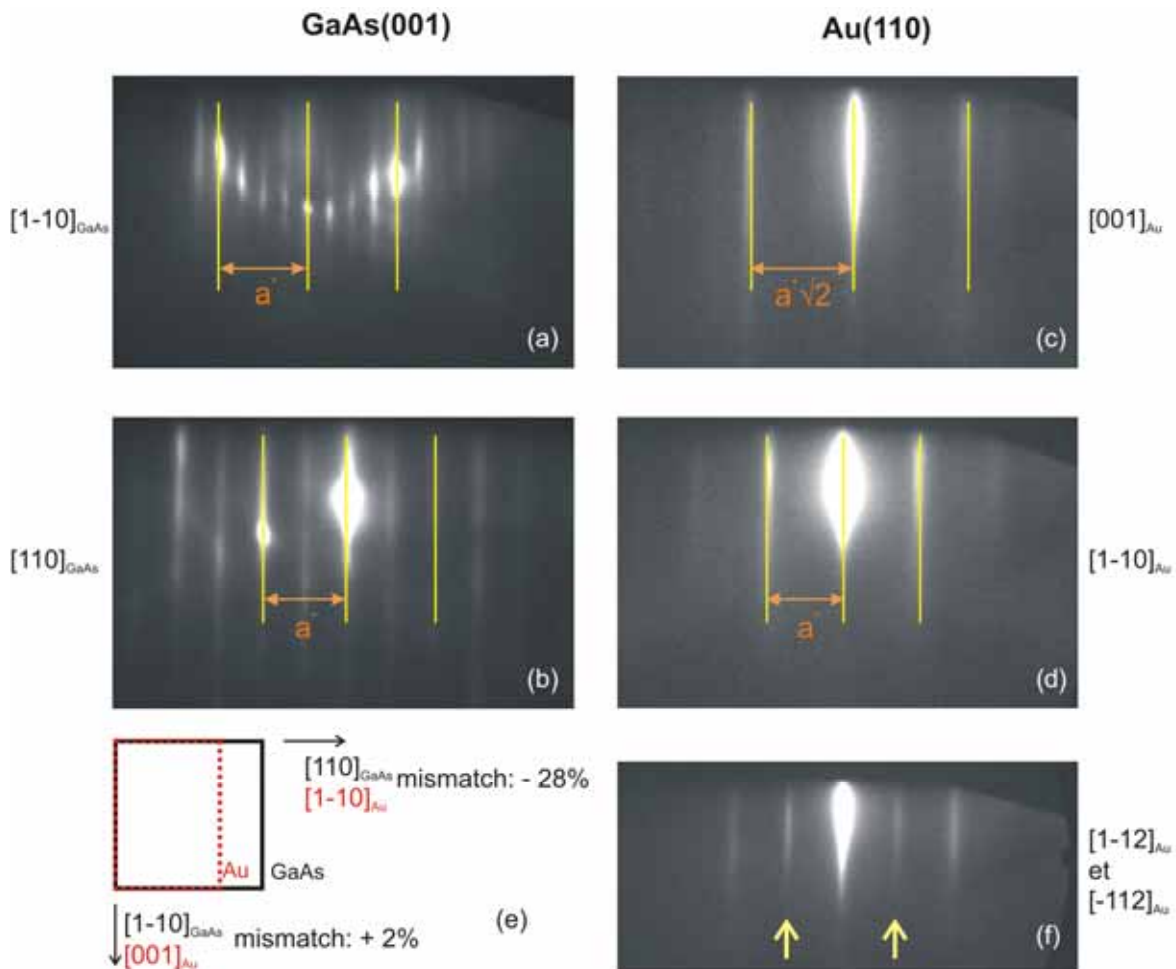


Figure 21: (a) et (b) Clichés RHEED de la surface GaAs(001) avant dépôt ( cf. figure 20), avec  $a^*$  la distance entre les raies. (c), (d), (f) Clichés RHEED de la surface d'Au(15 nm)/GaAs(001). (e) Schéma de la superposition de la maille rectangulaire d'Au(110) (trait rouge en pointillés) sur la maille élémentaire carrée de GaAs(001) (trait noir plein). Les flèches sur (f) indiquent des raies de surstructure.

A partir de ces clichés RHEED, les relations d'épitaxie entre le film métallique et le substrat peuvent être établies:

$$\begin{aligned} &\text{Au(110)[001]//GaAs(001)[1-10]} \text{ avec un désaccord de maille de } +2 \% \\ &\text{Au(110)[1-10]//GaAs(001)[110]} \text{ avec un désaccord de maille de } -28 \% \end{aligned} \quad (3.1)$$

On a ici une croissance épitaxie originale: en effet, alors que la minimisation du désaccord de maille entre le film épitaxié et le substrat aurait plutôt favorisé la croissance d'Au(001), la croissance épitaxiale obtenue est Au(110)/GaAs(001), avec un fort désaccord de maille selon  $[110]_{\text{GaAs}}$ . Curieusement, cette relation d'épitaxie Au/GaAs n'a été rapportée à notre connaissance qu'une fois dans la littérature [55], suite à des mesures de diffraction X, et ce malgré le volume important d'études publiées depuis les années 70 sur les propriétés de ce contact Schottky.

Le schéma de la croissance Au(110)/GaAs(001) est représenté sur la figure 21(e). Aucune observation RHEED n'indique l'existence d'un deuxième variant Au(110)/GaAs(001) tourné de  $90^\circ$  par rapport au premier, autrement dit avec la relation d'épitaxie Au(110)[001]//GaAs(001)[110]. En effet, même si ce deuxième variant est élastiquement équivalent au premier, la symétrie 2 de la surface reconstruite GaAs(001)-As(2\*4) brise cette équivalence. Cette terminaison spécifique du substrat GaAs(001) favorise des liaisons chimiques spécifiques à l'interface avec les atomes d'Au [56,57], ce qui conduit à la croissance monodomaine Au(110) observée.

Enfin, la figure 21(f) présente un cliché RHEED obtenu pour un faisceau d'électrons aligné avec les directions  $[1-12]_{\text{Au}}$  et  $[1-12]_{\text{Au}}$  de la surface d'Au. Les flèches jaunes indiquent la position d'une raie supplémentaire demi-entière entre les raies de diffraction principales, traduisant l'existence d'une reconstruction de surface. Des informations complémentaires obtenues par STM et photoémission nous permettent, dans la suite du manuscrit, de décrire cette reconstruction de surface. Par ailleurs, il est important de noter que la reconstruction de surface Au(110)-(1\*2), souvent mentionnée dans la littérature à 300 K [56,58,59], n'est pas observée.

Les résultats obtenus par la diffraction d'électrons rapides en surface nous permettent de mettre en évidence la croissance épitaxiale originale de Au(110)/GaAs(001). Ces études de diffraction sont complétées par une étude par microscopie électronique en transmission, ainsi que par la caractérisation des surfaces GaAs(001) et Au(110) dans l'espace direct par microscopie à effet tunnel.

### III.1.2 Etude des échantillons par TEM

Afin de caractériser la qualité cristalline du système Au/GaAs(001) en volume, et plus particulièrement de son interface, des caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) ont été réalisées. Une première étude a été réalisée par le Dr. Anna Carlson au centre de démonstration FEI, à Eindhoven (Pays-Bas) sur un microscope FEI Tecnaï F20, opérant à 200 kV. Un second échantillon a également été caractérisé à l'IPCMS (Strasbourg) par le Dr. Régis Ravelle-Chapuis (JEOL Europe) sur un microscope JEOL JEM-2100F opérant à 200 kV et équipé d'un correcteur d'aberration sphérique. Pour les observations en coupe transverse, deux échantillons (films de 30 nm d'Au/GaAs) ont été amincis dans les directions  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$  respectivement, jusqu'à être transparents

aux électrons. Ces amincissements ont été réalisés par abrasion mécanique suivie d'un amincissement ionique.

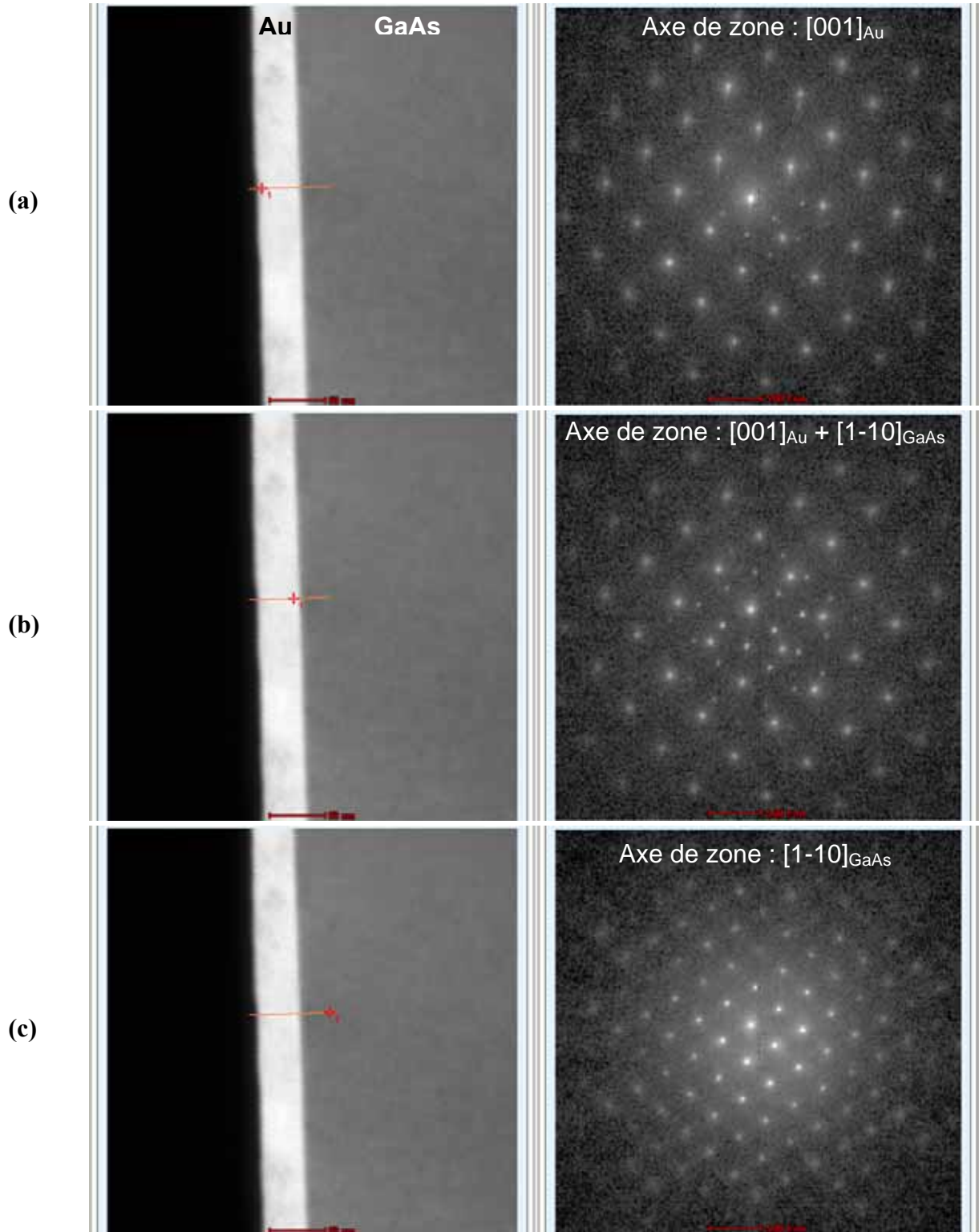


Figure 22: Clichés de nanodiffraction obtenus par balayage du faisceau électronique perpendiculairement à l'interface Au(110)/GaAs(001) suivant la ligne représentée en rouge: (a) dans le film d'Au (30 nm); (b) à l'interface Au/GaAs(001); (c) dans le substrat GaAs(001) (Clichés Dr Anna Carlson, FEI, Pays-Bas).



Pour les deux échantillons, les observations TEM ont été effectuées en mode balayage, grâce à un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF STEM). La technique HAADF STEM consiste à collecter les électrons qui ont été diffusés inélastiquement aux forts angles de diffusion grâce à un détecteur annulaire grand angle. Cette méthode permet ainsi d'obtenir des images dont le contraste est relatif au numéro atomique ( $Z$ ) des atomes diffuseurs, facilitant ainsi l'analyse des clichés.

La figure 22 présente les clichés de nanodiffraction obtenus en mode balayage le long d'un profil perpendiculaire à l'interface Au(110)/GaAs(001) représenté par la ligne rouge sur les images HAADF-STEM. La taille de sonde choisie ici est de 4 nm et permet de suivre (figure 22, de (a) à (c)) l'évolution structurale de l'échantillon depuis la surface d'Au jusqu'à la couche tampon de GaAs. Le faible diamètre du faisceau d'électrons permet notamment de sonder la qualité structurale de l'interface métal/semiconducteur.

Le caractère monocristallin de l'échantillon se manifeste par le passage abrupt d'un premier cliché de diffraction dans l'or, identifié comme correspondant à un axe de zone  $[001]_{\text{Au}}$ , à un second cliché dans le substrat, correspondant à un axe de zone  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . Cette observation confirme la coïncidence des axes  $[001]_{\text{Au}}$  et  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . La relation d'épitaxie (3.1) identifiée par RHEED est ensuite facilement confirmée en identifiant les directions du réseau réciproque dans le film d'Au et de GaAs parallèles à l'interface. Par ailleurs, la finesse des diagrammes de points obtenus témoigne de la qualité cristalline des deux couches. Enfin, dans la zone d'interface, on observe la superposition des deux diagrammes de diffraction d'Au et de GaAs, sans tache de diffraction supplémentaire. On n'observe donc pas ici de phases parasites, liées à la formation de composés de réaction à l'interface. L'interface est par ailleurs continue structurellement, sans présence détectable de zone désordonnée, voire amorphe.

L'interface a également pu être caractérisée dans ce mode HAADF STEM à plus haute résolution. La figure 23 présente une image à fort grandissement de la zone d'interface Au(110)/GaAs(001) observée suivant un plan de coupe  $[110]_{\text{GaAs}}$  coïncidant avec  $[1-10]_{\text{Au}}$ . La forte différence de numéro atomique entre éléments légers ( $Z_{\text{Ga}} = 31$ ,  $Z_{\text{As}} = 33$ ) et élément lourd ( $Z_{\text{Au}} = 79$ ) conduit à un fort contraste entre la couche métallique et le semiconducteur. On distingue nettement les colonnes atomiques d'or (points blancs) dans la couche supérieure et, dans la couche tampon de GaAs, des doublets formés d'un atome de gallium et d'un atome d'arsenic alignés dans la direction  $[001]_{\text{GaAs}}$ . L'interface formée est abrupte à l'échelle atomique, en accord avec les observations de nanodiffraction précédentes. On retrouve le bon accord de maille (2 % de mismatch) entre les deux matériaux dans cette direction, la distance entre colonnes d'Au et colonnes de doublets Ga-As apparaissant comme sensiblement égales à cette échelle. Dans cette zone d'acquisition, un défaut structural d'interface est visible dans la zone centrale de l'image et correspond à un changement des registres atomiques à l'interface. Ainsi, à gauche de l'image, on peut constater la coïncidence des colonnes atomiques dans l'or et l'arséniure de gallium. En revanche, à droite de l'image, on note le décalage entre colonnes atomiques de part et d'autre de l'interface. Ce décalage de registre ne perturbe pas la qualité cristalline des films d'Au et de GaAs, mais intervient de manière ponctuelle, permettant la relaxation plastique des contraintes épitaxiales emmagasinées dans le film d'Au.

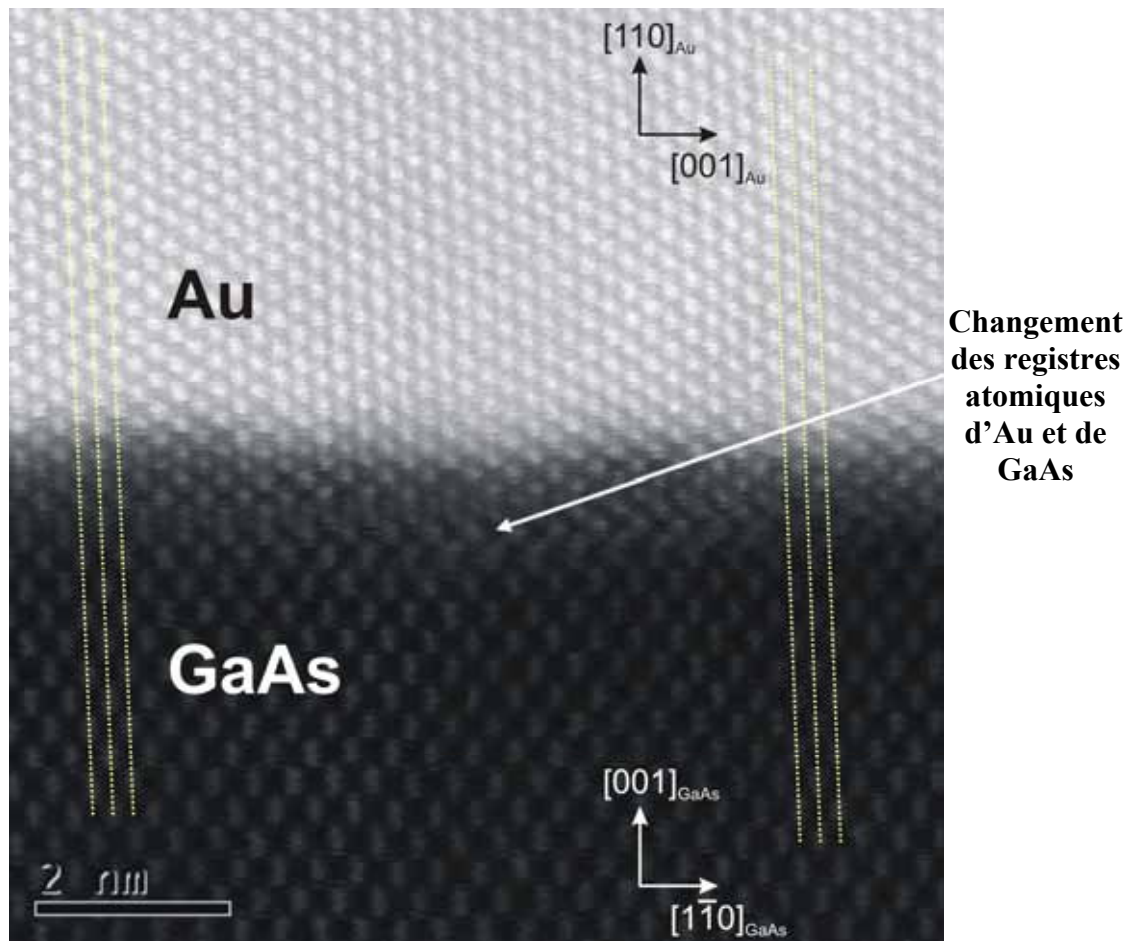


Figure 23: Image HAADF-STEM de l'interface Au(110)/GaAs(001) selon le plan de coupe  $[110]_{\text{GaAs}}$  (Cliché Régis Ravelle-Chapuis, JEOL Europe).

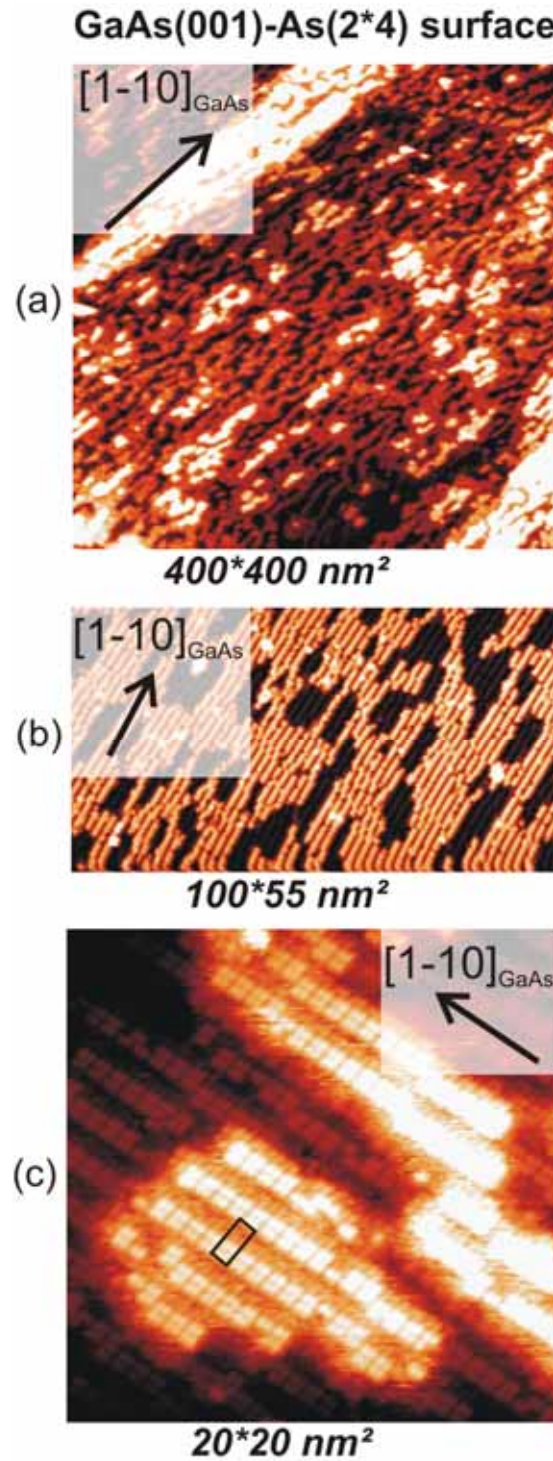
### III.1.3 Morphologie de surface: STM

La croissance Au/GaAs a également été étudiée par STM. Pour ce faire, après la croissance dans la chambre MBE de la couche tampon de GaAs(001) dopé Si, la surface reconstruite GaAs(001)-As(2\*4) est recouverte d'une couche protectrice d'arsenic amorphe, permettant de transférer à l'air ambiant l'échantillon de l'enceinte MBE à l'enceinte STM/BEEM sans altérer la qualité de l'échantillon. Lors du transfert, l'échantillon est collé à l'indium sur un porte-échantillon adéquat (STM ou BEEM selon les caractérisations) puis introduit dans l'enceinte de caractérisations STM/BEEM. Après la désencapsulation de la couche protectrice d'arsenic dans l'enceinte par chauffage à 475 °C (contrôlé par pyromètre optique), l'échantillon est placé dans le microscope afin d'observer la surface avant dépôt du film métallique.

#### III.1.3.1. Images STM de la surface reconstruite GaAs(001)-As(2\*4)

Les images STM de la topographie de surface GaAs(001) observée à différentes échelles sont présentées sur la figure 24, pour différents angles de balayage de la pointe STM. Les paramètres de mesure ainsi que les échelles de couleurs sont indiqués dans le tableau pour chaque image STM (a), (b), ou (c).





Images STM en z	échelle de couleurs z (nm)	consigne $I_T$ (nA)	$U_{\text{gap}} = V_{\text{sample}} - V_{\text{tip}}$ (V)
(a)	0 - 0.59	7.00	-2.57
(b)	0 - 0.45	0.10	-2.57
(c)	0 - 0.39	10.12	-2.57

Figure 24: Images STM de la topographie de surface GaAs(001) après désencapsulation de la couche d'arsenic, à différentes échelles. Les paramètres de mesure et les échelles de couleurs sont indiqués dans le tableau. Les lignes de dimères d'As sont dirigées selon  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . La reconstruction As(2\*4) est repérée par le rectangle noir sur (c).

La surface après désencapsulation est très plane à grande échelle et présente une rugosité pic à pic de 0.2 nm typiquement pour une zone de  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ . Ainsi, la figure 24(a) ne présente que quatre niveaux atomiques différents à grande échelle. Ces différents niveaux se manifestent par des îlots lacunaires de taille nanométrique, de forme anisotrope (allongés suivant  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ ) conférant un aspect « tigré » à la surface. A plus grande échelle, on observe également des îlots de plus grande taille formant des aiguilles de plusieurs centaines de nanomètres de long et quelques dizaines de nanomètres de large. Cette morphologie à grande échelle est typique des surfaces de GaAs obtenue par ce protocole d'encapsulation/désencapsulation optimisé. Une désencapsulation à trop haute température peut toutefois conduire à une rugosité plus importante de la surface de GaAs.

A plus petite échelle (figures 24(b) et (c)), on distingue à l'intérieur des îlots les lignes de dimères d'arsenic alignées suivant  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . Cette observation permet de repérer l'orientation du substrat. La reconstruction de surface observée est bien de type  $\text{As}(2 \times 4)$  de manière majoritaire (la maille reconstruite est indiquée par le rectangle noir sur la figure 24(c)). Toutefois, le processus de désencapsulation conduit à la formation de défauts par rapport aux surfaces de GaAs de qualité MBE. Ainsi, sur les figures 24(b) et (c), on note la présence fréquente de crans voire de dimères manquants le long des lignes de dimères d'arsenic. Là encore, le degré de désordre augmente avec la température de désencapsulation.

L'analyse des images STM permet de déterminer les distances caractéristiques de la maille reconstruite  $\text{As}(2 \times 4)$ . Les profils selon les directions cristallographiques principales sont représentés sur la figure 25. Selon  $[110]_{\text{GaAs}}$  le paramètre de maille est de 1.60 nm, selon  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  il est de 0.80 nm. Ces résultats sont donc en accord avec la reconstruction de surface  $\text{GaAs}(001)\text{-As}(2 \times 4)$ .

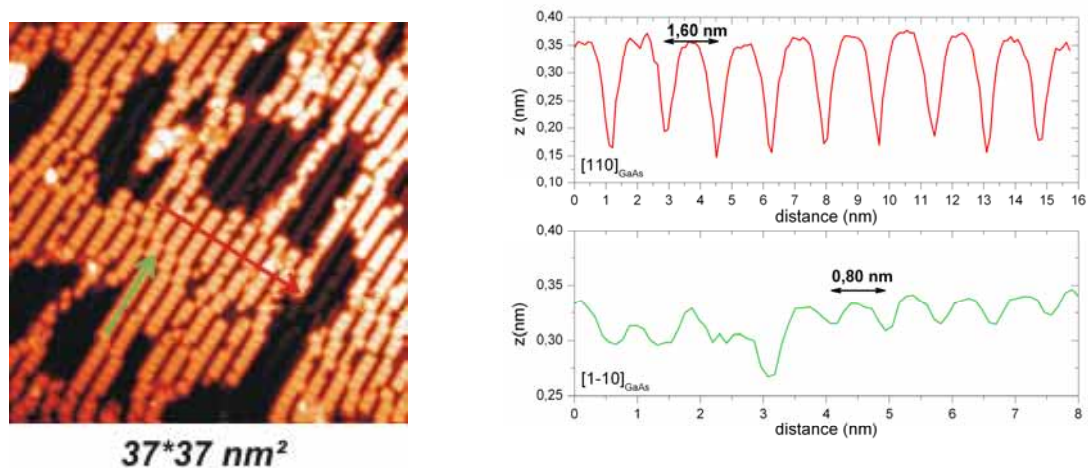


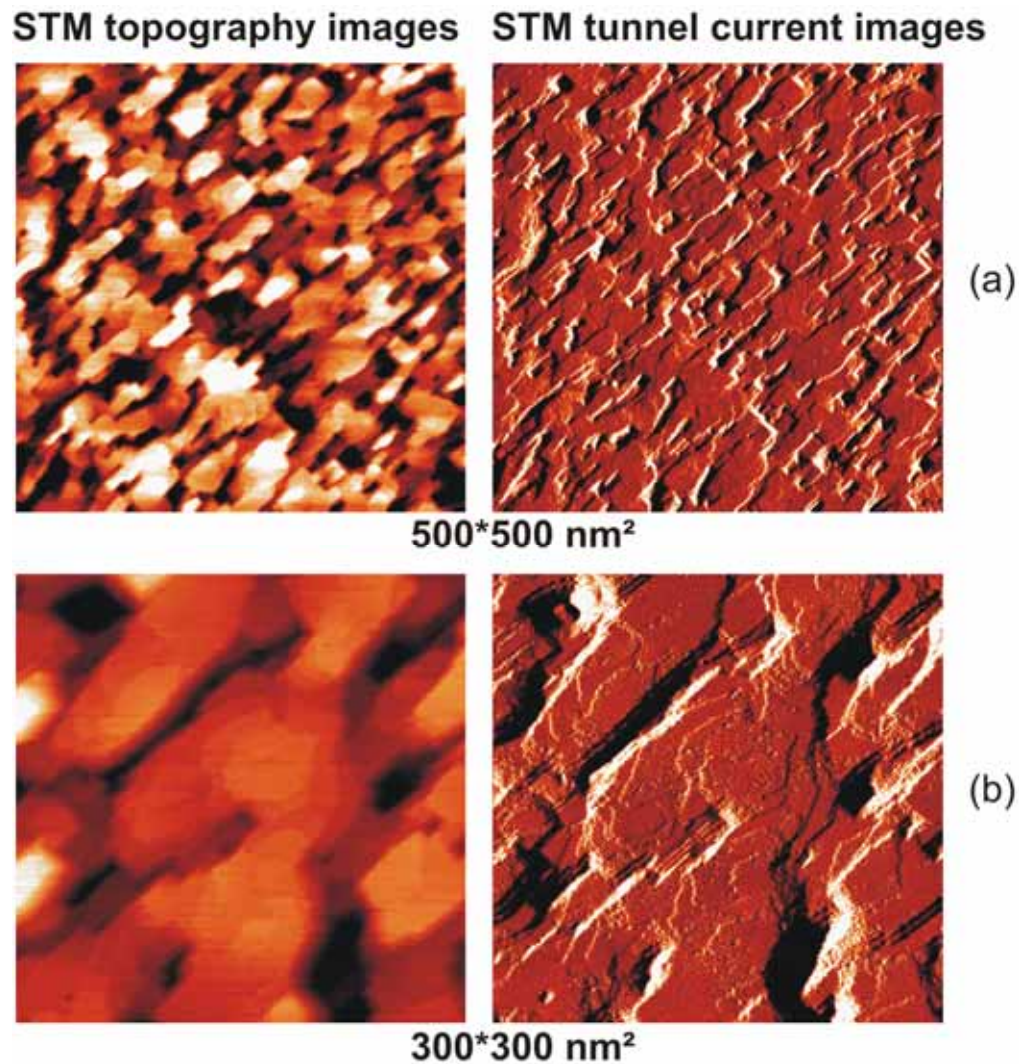
Figure 25: Image STM de la topographie de surface  $\text{GaAs}(001)$ . L'échelle de couleurs est comprise entre 0 et 0.42 nm. Les profils (indiqués par des flèches sur l'image) selon les deux directions principales de  $\text{GaAs}(001)$  sont tracés à droite de l'image:  $[110]_{\text{GaAs}}$  (tracé rouge) et  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  (tracé vert).

### III.1.3.2. Images STM du système Au/GaAs(001)

Un dépôt de 15 nm d'Au est ensuite réalisé à température ambiante sur la surface précédente de GaAs(001) désencapsulée.

#### Etude à grande échelle

Les images STM à grande échelle de la topographie de surface d'Au et des variations du courant tunnel associées sont présentées sur la figure 26.



Images	$I_T$ (nA)	$U_{gap}$ (V)	Echelle de couleur z (nm)	Echelle de couleur $I_T$ (nA)
(a)	15.00	0.70	0 - 1.76	0 - 36
(b)	5.00	0.10	0 - 1.57	0 - 11.7

Figure 26: Images STM de la topographie de surface d'Au et des variations du courant tunnel  $I_T$ , pour deux dimensions de surface différentes. (a) îlots d'Au allongés selon une direction particulière; (b) aperçu des différentes zones à la surface d'Au.



Ces images STM présentent une surface d'Au définie par des îlots tridimensionnels allongés régulièrement selon une direction particulière, présentant en leurs sommets des terrasses monoatomiques planes, et des facettes cristallines bien définies sur leurs bords. En repérant les orientations cristallographiques du substrat GaAs(001) sous-jacent, la direction allongée des îlots peut être indexée: il s'agit de la direction perpendiculaire aux lignes de dimères As ( $2 \times 4$ ), c'est-à-dire à la direction  $[110]_{\text{GaAs}}$  (cf. figure 27(a)).

En réalisant un filtre d'auto-corrélation sur l'image de la figure 27(a), on peut obtenir une idée de la dimension moyenne d'un îlot. Ce traitement conduit à une taille typique de  $85 \times 50 \text{ nm}^2$ , soit un rapport de forme de 1.7, confirmant ainsi le caractère anisotrope des îlots observés sur les images STM des figures 26 et 27.

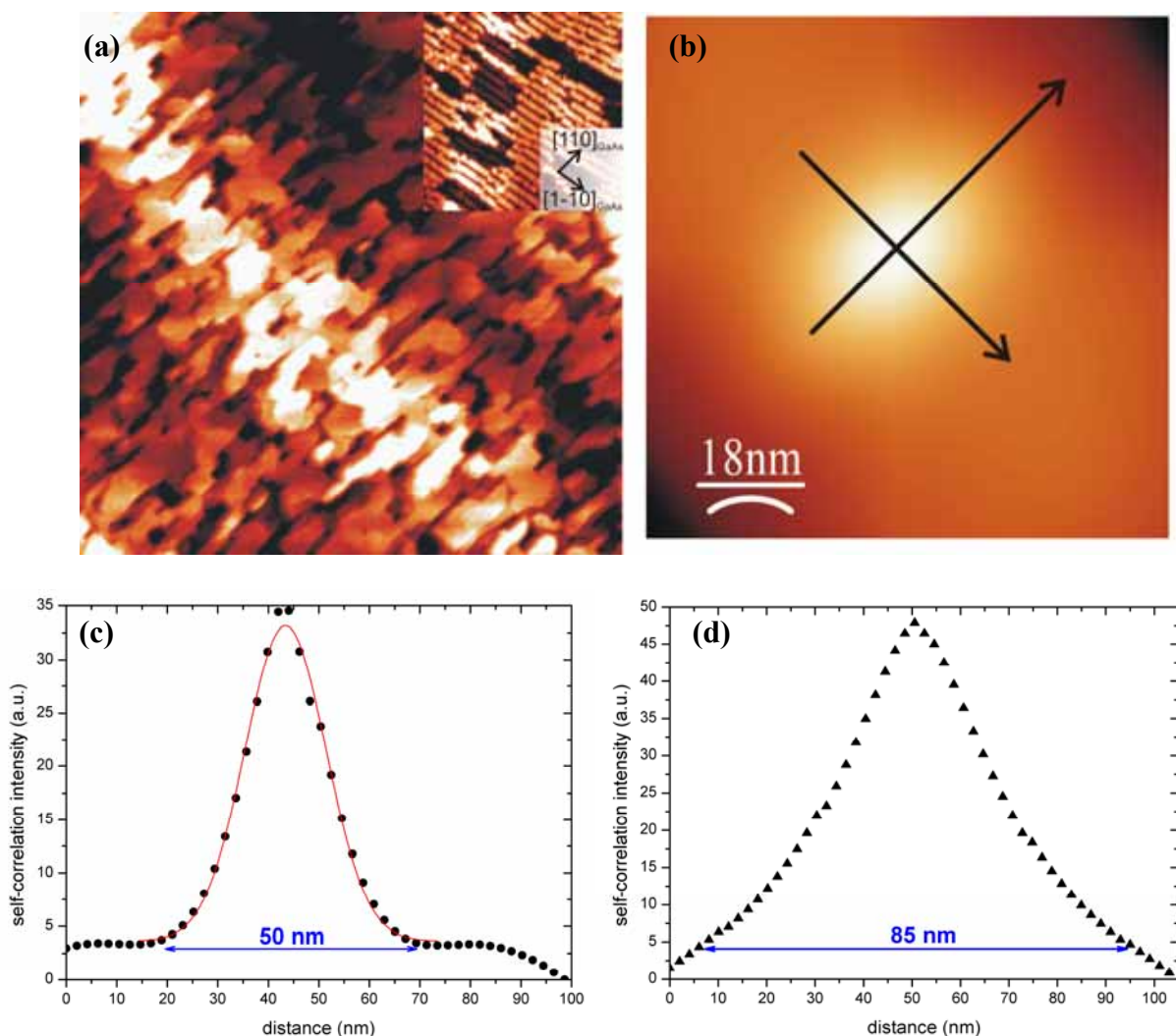
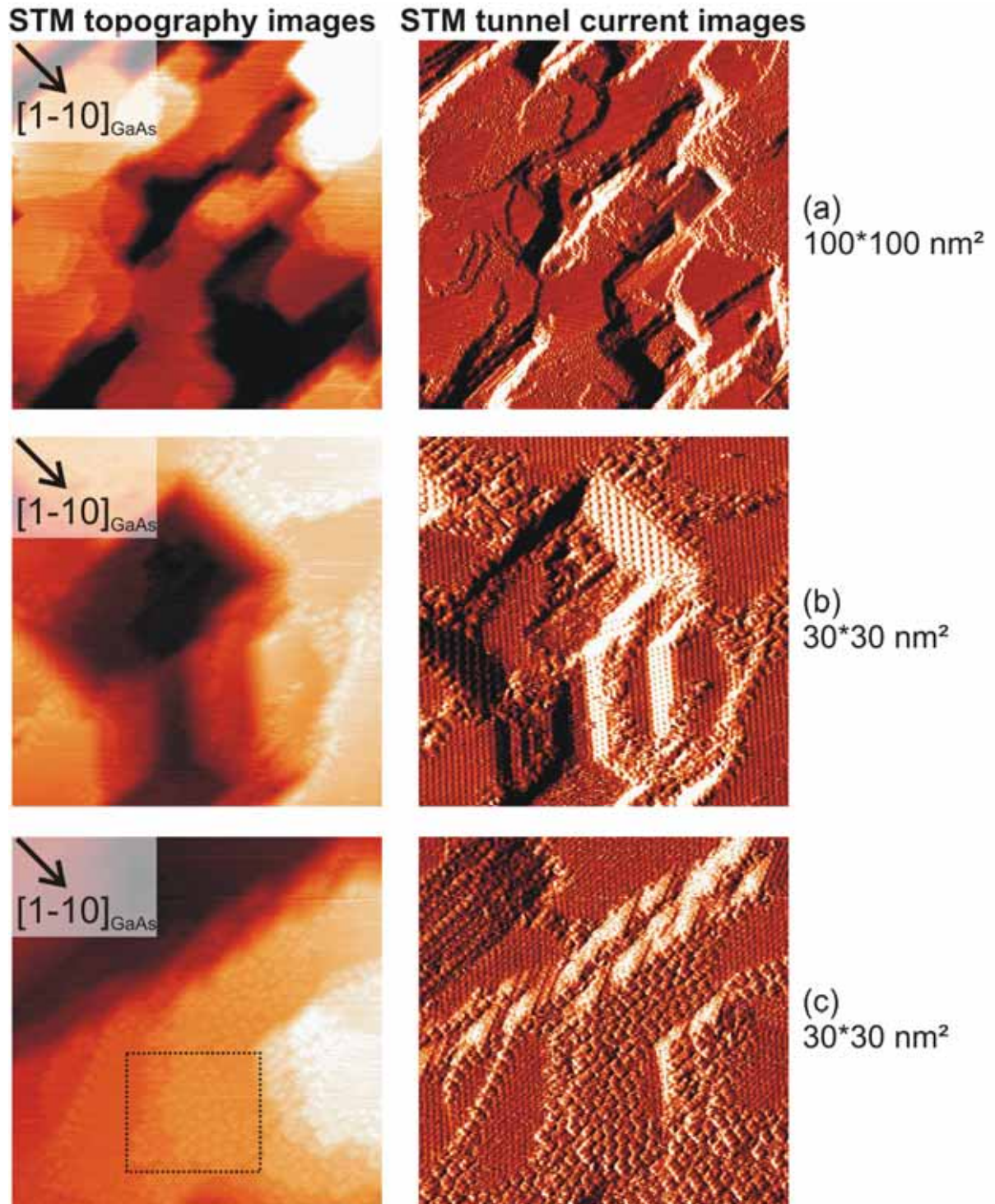


Figure 27: (a) Image STM de la topographie de la surface d'Au ( $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ) (échelle de couleurs: 0 - 2.5 nm). En insert, image de la topographie de surface de GaAs(001) ( $37 \times 37 \text{ nm}^2$ ) avant dépôt d'Au (échelle de couleurs: 0 - 0.4 nm). (b) Filtre d'auto-corrélation de (a). (c) et (d) Profils suivant les flèches de (b), donnant la taille moyenne d'un îlot d'Au.

L'analyse de la rugosité quadratique moyenne (RMS pour Root-Mean-Square Roughness en anglais) de l'image topographique STM (figure 27(a)) révèle une rugosité moyenne de 0.582 nm, soulignant le caractère plan de la surface, avec des profondeurs de puits entre îlots de l'ordre du nanomètre.



Images	$I_T$ (nA)	$U_{gap}$ (V)	Echelle de couleurs $z$ (nm)	Echelle de couleurs $I_T$ (nA)
(a)	2.00	0.30	0 - 1.75	0.30 - 3.70
(b)	1.00	0.11	0 - 1.80	0.61 - 1.44
(c)	5.00	0.36	0 - 2.93	3.87 - 6.50

Figure 28: Images STM de la topographie de surface et des variations du courant tunnel  $I_T$ , à différentes échelles. Le tableau récapitule les différents paramètres de mesure ainsi que les échelles de couleurs de chaque image.

Il est important de noter ici qu'aucun domaine tourné de  $90^\circ$ , c'est-à-dire présentant des îlots allongés selon  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ , n'est observé à la surface de l'échantillon, ce qui confirme la symétrie 2 de la surface d'Au, avec une croissance monodomaine d'îlots anisotropes.

### Etude à échelle intermédiaire

La figure 28 présente des images STM, à la fois de la topographie de surface et du courant tunnel, à différentes échelles et à différentes localisations de la surface d'Au. Sur l'image STM correspondant à la figure 28(a), on distingue des terrasses monoatomiques avec une résolution atomique, des facettes cristallines bien définies, des marches atomiques décorées ou nues selon leurs orientations, des zones d'assemblées d'objets, parfois organisés. La figure 28(b) présente plus particulièrement ces facettes d'orientations particulières (par exemple des facettes Au(120)), ainsi que des marches décorées. La figure 28(c) présente une zone d'objets nanométriques relativement organisés, repérée par un carré noir sur l'image STM de la topographie de surface. Ces objets semblent flotter en surface et peuvent s'agglomérer pour former des assemblées relativement compactes, ou décorer certaines marches monoatomiques d'orientations spécifiques, d'autres marches restant au contraire systématiquement nues.

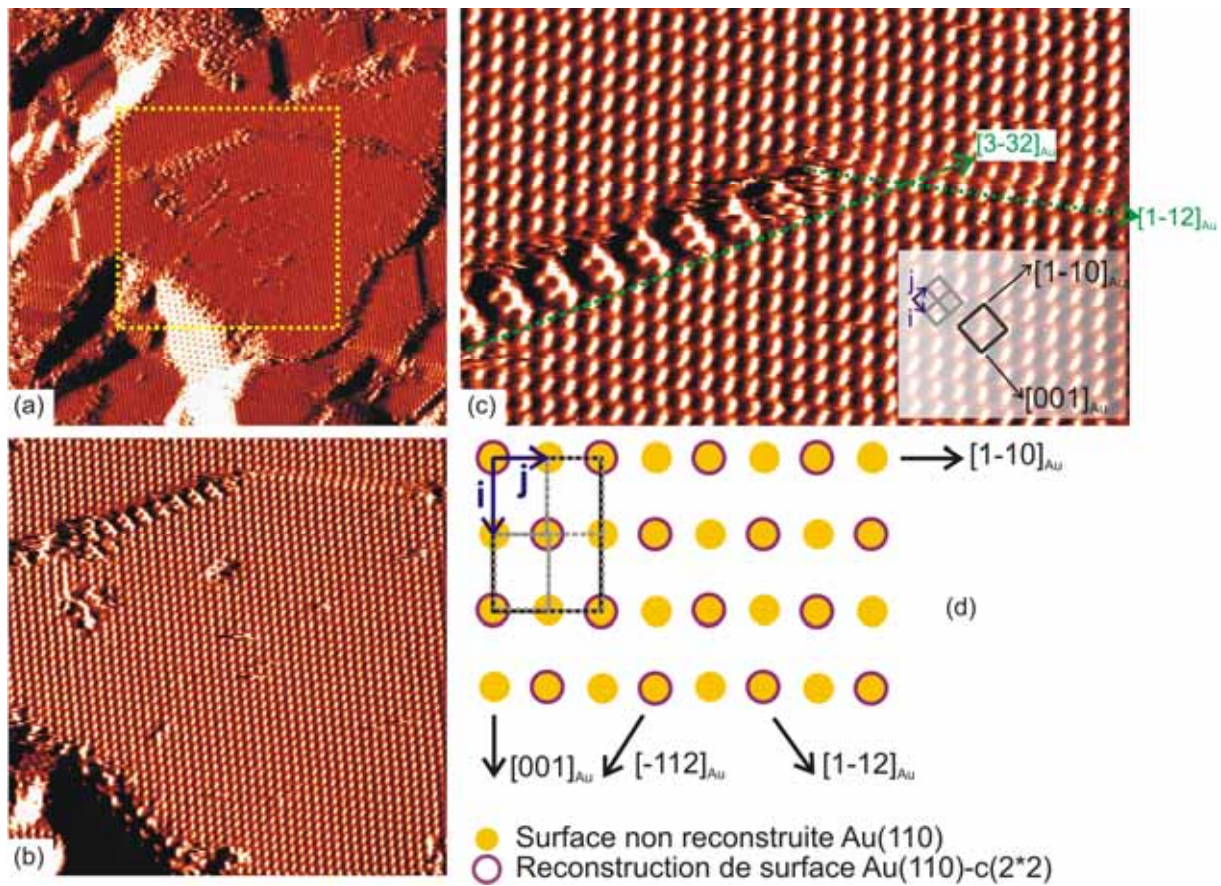
### Etude à petite échelle

La figure 29 rassemble des images STM des variations du courant tunnel  $I_T$  permettant d'étudier l'arrangement atomique sur les terrasses du film d'or. On distingue des sites de forte densité électronique (cf. figure 29(b)) apparaissant comme des points blancs sur les images en courant. Ces sites présentent un ordre à longue distance caractérisé par une maille élémentaire rectangulaire centrée (représentée par un rectangle noir sur la figure 29(c)). Le rapport entre les deux côtés de cette maille de surface est proche de  $\sqrt{2}$ , permettant d'identifier une face (110) de l'or. Cette maille reconstruite correspondant en outre à 4 mailles élémentaires du réseau de surface non reconstruit d'Au(110) (vecteurs de base  $\vec{i}$  et  $\vec{j}$  sur la figure 29(c)), nous identifions une reconstruction de type  $c(2 \times 2)$  de la surface (110) du film d'or. A notre connaissance, cette reconstruction de surface d'Au(110) n'a pas été reportée dans la littérature précédemment.

Cette identification permet par la suite l'indexation des directions cristallines de haute symétrie de la surface d'or. Ainsi, le grand axe des îlots d'or anisotropes (direction du vecteur  $\vec{j}$ ) correspond à la direction  $[1-10]_{\text{Au}}$ . Ce résultat est en accord avec les valeurs de coefficients de diffusion de surface d'Au(110) reportées dans la littérature qui montrent une valeur sensiblement plus importante pour la direction  $[1-10]_{\text{Au}}$  [60]. Le petit axe des îlots d'or (direction du vecteur  $\vec{i}$ ) est parallèle à la direction  $[001]_{\text{Au}}$ . Cette dernière direction étant également celle des lignes de dimères d'arsenic de la couche tampon de GaAs sous-jacente (cf. figure 27(a)), on vérifie par ces observations STM la relation d'épitaxie (3.1) déduite des mesures RHEED précédentes.

Finalement, les réseaux de surface d'Au(110) non reconstruit (disques jaunes) et reconstruit en  $c(2 \times 2)$  (cercles violets) sont présentés schématiquement sur la figure 29(d). Le calcul du réseau réciproque de la surface reconstruite permet de montrer simplement la présence attendue d'une raie de diffraction RHEED additionnelle demi-entière lorsque le faisceau d'électrons est aligné avec les directions  $[1-12]_{\text{Au}}$  et  $[-112]_{\text{Au}}$ . Cette raie de surstructure typique de la  $c(2 \times 2)$  a effectivement été observée précédemment (cf. figure 21(f)) confirmant la cohérence des analyses RHEED et STM.





Images en courant tunnel $I_T$	Dimensions (nm <sup>2</sup> )	$U_{\text{gap}}$ (V)	Echelle de couleurs $I_T$ (nA)
(a)	50*48	0.22	0.057 - 0.580
(b)	25*25	0.12	0.225 - 0.590
(c)	15*9.5	0.12	0.271 - 0.530

Figure 29: Images STM des variations du courant tunnel à différentes échelles, pour  $I_T = 0.36$  nA. (a) Surface Au(110). Le carré jaune en pointillés repère la zone balayée par la pointe STM correspondant à l'image STM observée en (b); (c) Image STM concentrée sur deux terrasses monoatomiques séparées par deux marches (orientations indiquées par les flèches vertes). (d) Arrangement du réseau d'Au dans l'espace direct, pour la surface Au(110) non reconstruite (rectangle gris)/reconstruite  $c(2 \times 2)$  (rectangle noir). Le tableau récapitule les différentes données pour chaque image STM.

Des observations STM similaires à celles présentées dans les figures précédentes sont possibles sur l'ensemble de la surface des échantillons étudiés. L'accumulation de données nous a ainsi permis de constater que les terrasses (110) reconstruites en  $c(2 \times 2)$  ne présentaient pas de défauts étendus de type paroi d'antiphase, que l'on pourrait attendre à la frontière entre deux domaines reconstruits présentant des origines décalées de  $\vec{i}$  ou  $\vec{j}$ . Cette absence de défauts étendus laisse penser qu'une force motrice importante gouverne la mise en ordre  $c(2 \times 2)$  de la surface à longue distance.

De même, l'ordre  $c(2 \times 2)$  se propage d'une terrasse à l'autre d'une manière particulière. Si l'on revient à l'image STM figure 29(c), deux terrasses reconstruites consécutives sont séparées par deux marches monoatomiques. Les indexations précédentes permettent d'identifier les orientations des deux marches indiquées par les flèches vertes:  $[1-12]_{\text{Au}}$  pour la marche nue,  $[3-32]_{\text{Au}}$  pour la marche décorée. Pour passer de la terrasse la plus haute (située en bas de l'image STM) à la terrasse inférieure (située en haut de l'image STM), l'origine de la maille reconstruite est systématiquement décalée de  $\frac{1}{2}(\vec{i} + \vec{j})$ , traduisant une interaction forte entre les deux terrasses consécutives.

Certaines conditions de pointe STM nous ont parfois permis de résoudre l'ensemble des sites atomiques de surface sur des images en courant tunnel à très petite échelle. Ainsi, on retrouve sur la figure 30 les sites de forte densité électronique précédents, définissant un ordre  $c(2 \times 2)$  à la surface. Entre deux sites de forte densité électronique, on peut également distinguer nettement sur cette image un second sous-réseau de sites de densité électronique plus faible, présentant la même symétrie de surface. Les deux sites forment deux sous-réseaux de la reconstruction de surface  $\text{Au}(110)\text{-}c(2 \times 2)$ , un réseau avec des points de forte intensité, le second avec des points de faible intensité, décalés l'un par rapport à l'autre du vecteur  $\vec{i}$  (ou  $\vec{j}$ ). La faible modulation en  $z$  mesurée entre ces deux sites, qui est de l'ordre de 0.05 nm, indique que le plan de surface reconstruit présente la même densité atomique de surface que le plan  $\text{Au}(110)$  non reconstruit (en d'autres termes, il s'agit bien là d'un plan atomique de surface complet). Par conséquent, le contraste topographique observé entre les deux sites non équivalents a une origine purement liée à la structure électronique.

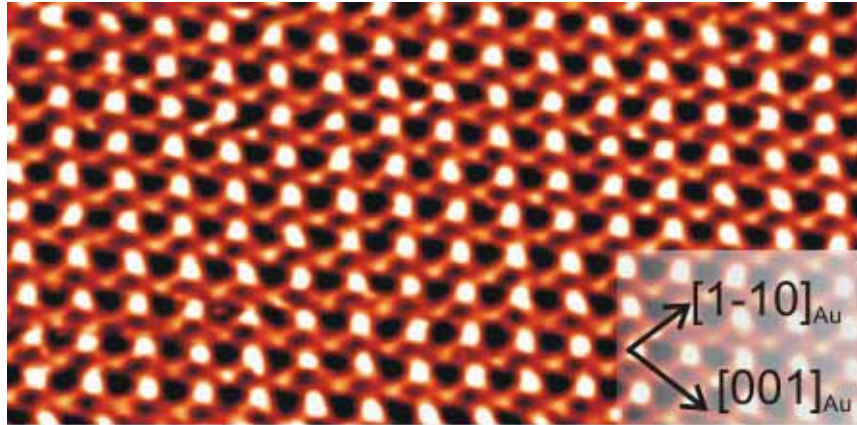


Figure 30: Image STM des variations du courant tunnel de la surface  $\text{Au}(110)$  reconstruite  $c(2 \times 2)$ , de  $8 \times 4 \text{ nm}^2$ , avec une échelle de couleurs allant de 21 à 37 nA. Les paramètres de balayage sont les suivants:  $I_T = 30.0 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{gap}} = -0.004 \text{ V}$ . Les directions de la surface  $\text{Au}(110)$  sont indiquées par les flèches noires. L'image n'est pas corrigée de la dérive du tube piézoélectrique.



### III.1.4 Analyses de la reconstruction de surface Au(110) par XPS et XPD

Afin de pouvoir progresser dans l'analyse des images STM, et notamment pouvoir apporter des réponses plus précises quant à la nature des objets nanométriques flottants en surface et des deux sites de densités électroniques différentes formant la reconstruction  $c(2 \times 2)$ , nous avons étudié la composition chimique de surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et sa structure par diffraction de photoélectrons X (XPD). Cette étude de physique des surfaces étant indépendante de la problématique du BEEM qui nous intéresse ici, nous avons fait le choix, par souci de concision, de la présenter dans l'annexe B du manuscrit.

En résumé, l'analyse par photoémission démontre la présence de  $0.3 \pm 0.1$  monocouche d'As et de  $0.2 \pm 0.1$  monocouche de Ga à la surface du film d'Au(110). La diffraction des photoélectrons permet de montrer que les atomes d'As en surface ne présentent pas d'ordre à longue distance. L'arsenic en surface pourrait donc correspondre aux amas nanométriques désordonnés observés par STM. Au contraire, l'analyse XPD montre que les atomes de Ga sont organisés en surface avec les atomes d'Au. Des simulations XPD basées sur la diffusion multiple (collaboration avec Didier Sébilleau au laboratoire) permet de conclure à l'existence d'un alliage ordonné  $\text{Au}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$  formant le plan atomique de surface. Cet alliage de surface est responsable de la reconstruction Au(110)  $c(2 \times 2)$ -Ga observée.

## III.2 Caractéristiques électriques de la jonction Schottky Au/GaAs(001)

Afin de déterminer la qualité des contacts Schottky réalisés au laboratoire, un montage de caractérisations électriques permet d'accéder aux propriétés électriques des échantillons. Le dispositif expérimental [61] permet de pouvoir travailler individuellement sur les différents plots d'Au (déposés sous masque sur GaAs(001) dans l'enceinte MBE ou STM/BEEM) par l'approche d'une pointe de mesure n'affectant pas les plots. Les mesures réalisées sont des caractéristiques  $I(V)$  et  $C(V)$ . Elles peuvent être réalisées à différentes températures, le cryostat permettant de travailler dans une gamme de température entre 80 et 380 K. A partir des mesures réalisées et en utilisant le formalisme décrit dans la partie I.1 du manuscrit, il est en effet possible d'accéder aux paramètres pertinents définissant les contacts Schottky.

### III.2.1 Détermination de la hauteur de barrière Schottky

Les mesures  $I(V)$  et  $C(V)$  sont réalisées sur des plots de 30nm d'Au/GaAs(001).

#### Caractéristique $C(V)$

A partir de l'expression (1.14), la courbe  $C^{-2}(V)$  suit l'équation suivante:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_s e N_D} \left( V_{BI} - V - \frac{k_B T}{e} \right) = \frac{2}{\epsilon_s e N_D} (V_{int} - V)$$

$V_{int}$  correspond à la valeur de tension pour la droite  $C^{-2} = f(V)$  coupe l'axe des abscisses. A partir de la détermination expérimentale de  $V_{int}$ , le potentiel de surface  $V_{BI}(0 \text{ V})$  est déterminé en ajoutant le terme  $k_B T/e$  au terme  $V_{int}$ .

La caractéristique  $C(V)$  permet une mesure indirecte de la hauteur de barrière Schottky, qui est déterminée de la manière suivante:

$$\Phi_{SB} = eV_{BI}(0V) + \Phi_n$$

avec  $\Phi_n = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)$  défini comme la différence entre le niveau de Fermi du semiconducteur dopé et son bas de bande de conduction.

$N_D$  correspond à la concentration de donneurs (supposés tous ionisés à température ambiante) et  $N_C$  à la densité d'états effective dans la bande de conduction de GaAs, définie de la manière suivante:

$$N_C = 2 \times \left( \frac{2\pi m_s^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$N_C = 4.3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

$$N_D = 4.5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

Une partie des résultats expérimentaux est présentée sur la figure 31. La hauteur de barrière Schottky correspond à une valeur intégrée sur l'ensemble de la surface du plot étudié; elle est de l'ordre de 0.94 eV.

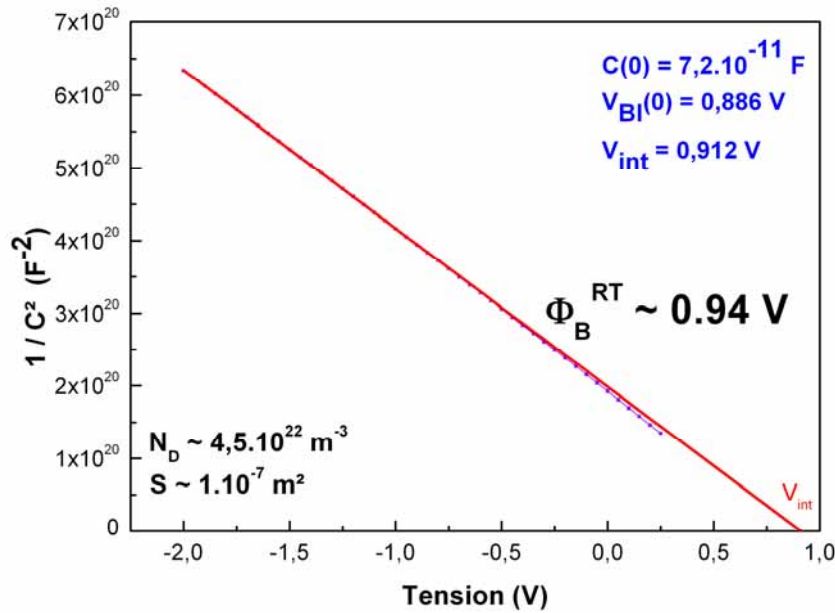


Figure 31: Caractéristique  $C(V)$  obtenue sur un plot de surface  $S$  d'un échantillon Au/GaAs(001), à température ambiante (296 K).

### Caractéristique J(V)

Un autre moyen d'accéder aux paramètres pertinents du contact Schottky consiste à mesurer l'évolution de la densité de courant  $J$  en fonction de la polarisation  $V$  appliquée entre le métal et le semiconducteur. Pour étudier la forme de la courbe obtenue, l'expression de la densité totale de courant (cf. relation (1.15)) est utilisée, en prenant les logarithmes:

$$\ln \left[ \frac{J}{1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)} \right] = \ln J_0 + \frac{eV}{nk_B T}$$

A une température donnée, lorsque le mécanisme de transport prédominant est l'émission thermoionique, la courbe  $\ln \left[ \frac{J}{1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)} \right]$  est une droite dont la pente donne accès au

facteur d'idéalité  $n$  et l'ordonnée à l'origine la hauteur de la barrière Schottky puisque:

$$\ln J_0 = \ln(A^* T^2) - \frac{\Phi_{SB}}{k_B T}$$

La figure 32 présente une caractéristique  $J(V)$  obtenue à 340 K, sur un plot de surface (de l'ordre de  $10^{-7} \text{ m}^2$ ) d'un échantillon Au/GaAs(001), en polarisation inverse. La détermination de  $\Phi_{SB}$  est obtenue à partir de la densité de courant de saturation  $J_0$ , densité de courant obtenue lorsque la polarisation de la jonction Schottky est en mode inverse. A partir de l'expression ci-dessus, la valeur de la hauteur de barrière est de 0.89 eV à 340 K. On peut cependant noter que, en polarisation inverse, la densité de courant évolue légèrement, alors que pour une jonction Schottky, celle-ci devrait être constante et égale à la densité de courant de saturation  $J_0$ . En polarisation inverse, l'émission de champ thermoionique apparaît, mécanisme de transport correspondant au passage des électrons à travers la barrière Schottky.

Ici la détermination de la hauteur de barrière Schottky par ces deux méthodes n'est pas très précise. En effet, dans les deux cas la détermination de la hauteur de barrière Schottky est indirecte:

- courbes  $C(V)$ : on calcule  $\Phi_{SB}$  à partir de  $V_{int}$ , en estimant la concentration de donneurs  $N_D$ ;
- courbes  $J(V)$ : on calcule  $\Phi_{SB}$  à partir de  $J_0$  en estimant les valeurs de la surface du plot  $S$  et de la constante de Richardson  $A^*$ .

Il est donc préférable de déterminer directement la hauteur de barrière Schottky, en mesurant les caractéristiques  $J(V)$  à différentes températures.

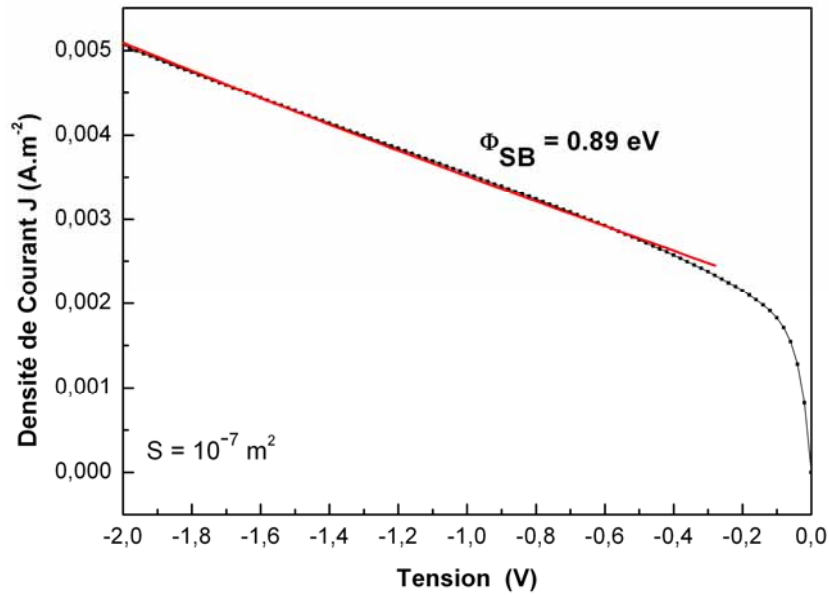


Figure 32: Caractéristique  $J(V)$  obtenue sur un plot de surface  $S \sim 10^{-7} \text{ m}^2$  d'un échantillon Au/GaAs(001) à 340 K, en polarisation inverse.

### III.2.2 Evolution de la caractéristique $I(V)$ avec la température

Afin de déterminer plus précisément la hauteur de barrière Schottky, des mesures de densités de courant  $J$  en fonction de la polarisation  $V$  sont réalisées pour différentes températures dans la gamme 80-380 K. La figure 33 regroupe les résultats expérimentaux obtenus.

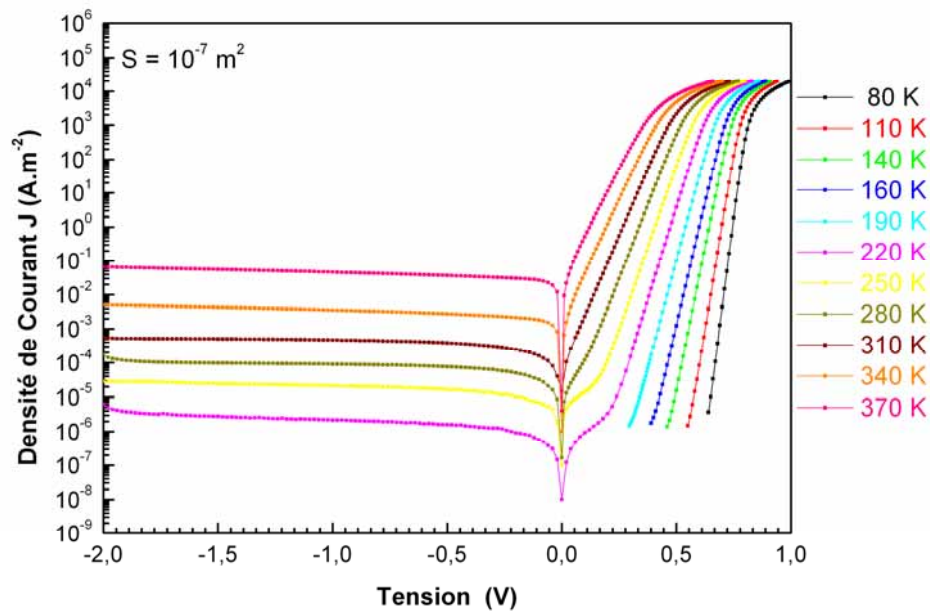


Figure 33: Caractéristiques  $J(V)$  obtenues sur un plot de surface  $S \sim 10^{-7} \text{ m}^2$  d'un échantillon Au/GaAs(001) pour différentes températures. En polarisation directe, la courbe est linéaire, caractérisant le mécanisme d'émission thermoionique prépondérant. En polarisation inverse, la densité de courant est quasi-constante, il s'agit du courant de saturation  $J_0$ .

La courbe suit relativement bien l'équation (1.15). En effet, en polarisation directe, la courbe est linéaire sur neuf décades à 80 K, signe d'un mécanisme d'émission thermoionique prépondérant. En inverse, la densité de courant est quasi-constante et donc correspond bien à la densité de courant de saturation  $J_0$  (les légères variations observées montrent l'existence de l'émission de champ thermoionique). L'allure générale des courbes montre la grande qualité des contacts Schottky réalisés (à température ambiante, le facteur d'idéalité  $n$  est égal à 1.02).

A partir des courbes précédentes, la densité de courant de saturation peut être déterminée à chaque température. La courbe  $\ln(J_0/T^2) = f(1/T)$ , appelée courbe de Richardson, permet alors de déterminer la hauteur de barrière Schottky moyenne. En effet, en reprenant l'expression (1.15), la hauteur de barrière Schottky correspond à la pente de la droite d'équation:

$$\ln\left(\frac{J_0}{T^2}\right) = \ln(A^*) - \frac{\Phi_{SB}}{k_B T} \quad (3.2)$$

La figure 34 présente la courbe de Richardson obtenue à partir des caractéristiques  $J(V)$  réalisées à différentes températures. En polarisation directe, dans la gamme de température où le mécanisme de transport prédominant est l'émission thermoionique, la courbe est linéaire et permet de déterminer à la fois la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  (pente de la droite) et la constante de Richardson  $A^*$  (ordonnée à l'origine). Aux plus basses températures, le mécanisme d'émission de champ thermoionique apparaît, la courbe n'est donc plus linéaire.

Cette dernière méthode est plus précise que celles précédemment décrites: la détermination de  $\Phi_{SB}$  est directe, et obtenue à partir de plusieurs courbes  $J(V)$  mesurées à différentes températures. Par cette méthode, on s'affranchit de l'incertitude sur la valeur de la surface des plots nécessaire pour les déterminations précédentes de  $\Phi_{SB}$ . De plus, cette méthode permet de connaître la valeur réelle de la constante de Richardson (alors que pour les méthodes précédentes, cette valeur était estimée).

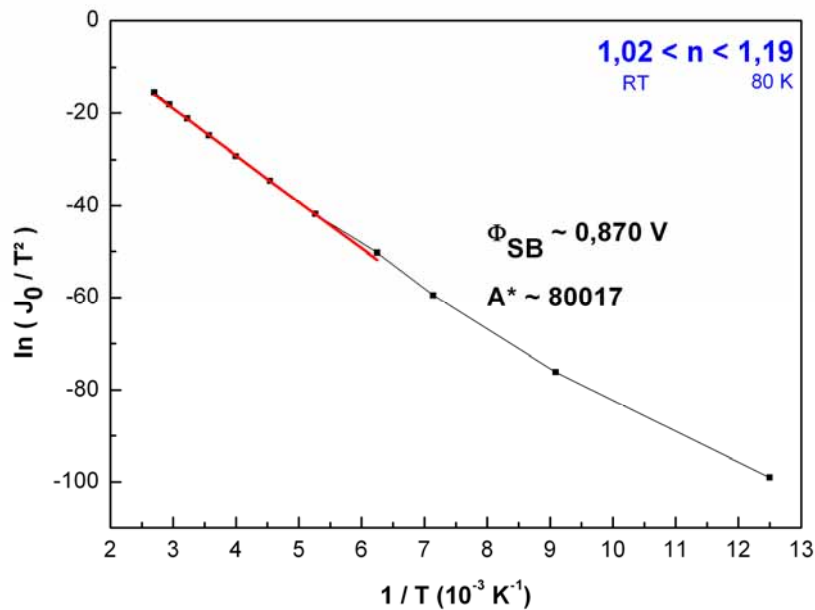


Figure 34: Courbe de Richardson obtenue à partir des caractéristiques  $J(V)$  à différentes températures, sur un plot de surface  $S \sim 10^{-7} m^2$  d'un échantillon Au/GaAs(001).

A partir des caractéristiques  $C(V)$  et  $J(V)$ , il est possible d'accéder aux propriétés des mécanismes de transport à travers la jonction Schottky Au/GaAs(001) et de connaître leur évolution en fonction de la température. Cependant, la détermination de la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  est intégrée spatialement sur la surface du plot étudié. Les caractérisations de la jonction par microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM) permettent d'accéder aux propriétés électroniques locales de la jonction. Ces caractérisations sont développées dans le chapitre suivant.

### III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance Au/GaAs(001) par les techniques de surface RHEED et STM, qui révèlent une relation d'épitaxie originale, avec la croissance monodomaine d'un film d'Au(110) sur GaAs(001). L'interface Au/GaAs(001) est de très bonne qualité, d'après les clichés TEM réalisés.

De plus, les mesures RHEED et STM mettent en évidence une reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2), recouvrant la majeure partie de la surface de l'échantillon, associée à la présence en surface d'un alliage mixte  $Au_{0.5}Ga_{0.5}$  (mis en évidence par des analyses chimique et structurale).

Enfin, les mesures électriques intégrées spatialement permettent de caractériser la jonction Schottky formée, en déterminant une hauteur de barrière  $\Phi_{SB} = 0.87$  eV.

Ces premiers résultats sont utiles pour l'étude par BEEM du transport d'électrons chauds à travers la jonction Schottky Au/GaAs présentée dans le chapitre suivant.



**Chapitre IV.**  
**Etude locale de la jonction Schottky**  
**Au(110)/GaAs(001) par BEEM**



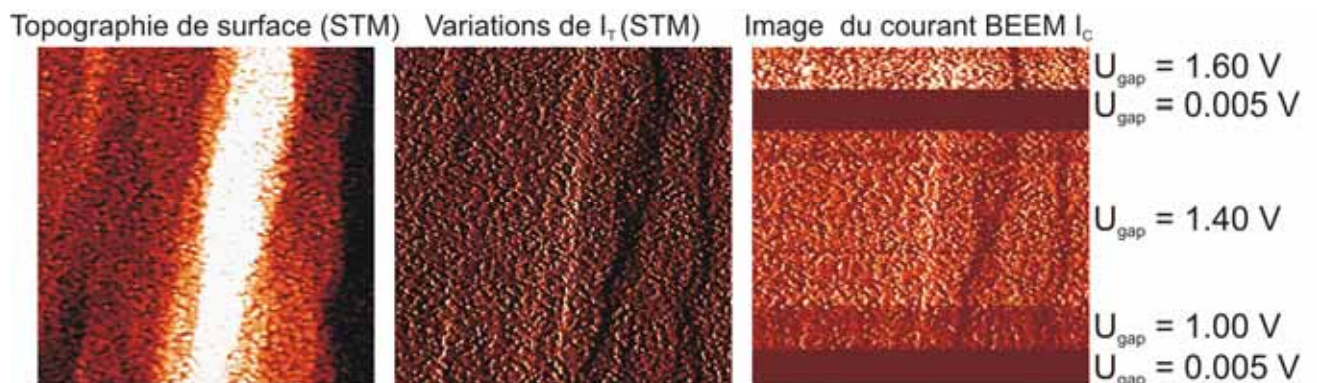
La microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM) permet d'accéder aux propriétés électroniques locales de l'interface Au/GaAs(001), complétant les mesures électriques intégrées spatialement présentées dans la partie précédente. L'étude de ce contact Schottky permet de valider le montage expérimental et de comprendre les mécanismes de transport d'électrons chauds à travers ce type d'hétérostructures.

## IV.1 Etude expérimentale de la jonction Schottky

### IV.1.1 Mesures BEEM en mode imagerie

Les premières mesures BEEM effectuées sur le système Au/GaAs(001) sont réalisées en mode imagerie: la pointe STM balaye la surface et enregistre simultanément en tout point (x,y) de la surface, les valeurs Z,  $I_T$  et  $I_C$  (cf. détails de la technique dans la partie I.2.1 du manuscrit).

La figure 35 présente les images, à la fois de la topographie de surface, des variations du courant tunnel et du courant BEEM, obtenues sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$  d'un film d'Au (5 nm) déposé sur GaAs(001). Au cours de l'enregistrement, l'énergie des électrons (reliée à  $U_{\text{gap}}$ ) est modifiée.



*Figure 35: Images de la topographie de surface, des variations du courant tunnel et du courant BEEM obtenues sur le système Au(5nm)/GaAs(001). La surface balayée est de  $1 \mu\text{m}^2$ , pour une consigne de courant  $I_T = 10 \text{ nA}$ . Les échelles de couleur sont respectivement de gauche à droite: 0 - 2.85 nm, 0 - 27 nA, 0 - 250 pA (noir: minimum, blanc : maximum). L'énergie des électrons (reliée à  $U_{\text{gap}}$ ) varie pendant les mesures.*

La topographie de surface révèle des contrastes reliés aux marches entre les terrasses sous-jacentes du substrat GaAs(001) et à la rugosité à plus petite échelle du film d'Au lui-même. Les variations du courant tunnel  $I_T$  correspondent directement aux variations de mouvement de la pointe STM à la surface. L'image BEEM présente deux bandes sombres correspondant à un courant BEEM quasi-nul du fait que les électrons n'ont pas l'énergie suffisante pour entrer dans la bande de conduction du semiconducteur ( $U_{\text{gap}} = 0.0005 \text{ V}$ ). Le courant collecté pour ces faibles énergies correspond donc au courant parasite des électrons thermo-excités à travers la jonction Schottky. A partir d'une certaine énergie seuil, les électrons entrent dans la bande de conduction du semiconducteur. Un courant BEEM est alors observé, comme le montrent les zones de l'image BEEM où la tension  $U_{\text{gap}}$  est supérieure à 1 eV. Ce courant BEEM augmente avec l'énergie des électrons. Les contrastes observés ici pour  $U_{\text{gap}} = 1\text{-}1.6 \text{ eV}$  sont

directement liés aux variations du courant tunnel (le courant BEEM étant proportionnel au courant tunnel). La rugosité de la couche d'or étant faible par rapport au libre parcours moyen électronique ( $\lambda \sim 10$  nm d'après [49]), on n'observe pas ici de variations significatives du courant BEEM liées aux variations d'épaisseur locales de la couche métallique.

Les images obtenues en courant BEEM révèlent ici la présence d'une résistance de jonction suffisamment grande pour que les contrastes du courant BEEM ne soient pas dissimulés dans le courant d'électrons thermo-excités passant à travers la jonction Schottky. La hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  semble homogène à grande échelle, aucun point «chaud» de forte conduction n'est observé sur l'ensemble des mesures réalisées.

La complexité à identifier les liens, à la fois des variations de la topographie de surface et des variations du courant tunnel, avec les contrastes BEEM observés rend difficile la lecture précise des images. Afin d'avoir des informations quantitatives, par exemple sur la valeur de la hauteur de barrière Schottky à l'interface Au/GaAs(001), il est préférable de travailler en mode spectroscopie, où l'on peut s'affranchir des variations de ces deux quantités, en fixant la position de la pointe en un point (x,y) de la surface (en supposant qu'il n'y ait pas de dérive de la pointe STM) et en appliquant une boucle de contre-réaction fermée sur le courant tunnel  $I_T$ , afin le garder constant.

#### **IV.1.2 Mesures BEEM en mode spectroscopie**

En mode spectroscopie, la pointe STM est fixée à une position (x,y) de la surface. Les mesures de  $I_C$  et de  $I_T$  sont enregistrées simultanément en fonction de l'énergie  $U_{gap}$  des électrons injectés depuis la pointe STM. Les mesures de spectroscopie BEEM ont été réalisées sur différents échantillons Au/GaAs(001).

La durée des enregistrements des spectres  $I_C(U_{gap})$  et  $I_T(U_{gap})$  dépend des paramètres suivants: le nombre de points par courbe (N), les temps d'attente avant la mesure et d'acquisition pendant la mesure.

#### **Résultats expérimentaux**

La figure 36 présente des courbes de courant BEEM  $I_C$  correspondant à la moyenne spatiale de 6400 spectres enregistrés sur une grille carrée (5\*5) de points de mesure sur l'image STM correspondante. Les courbes sont normalisées par rapport au courant tunnel  $I_T$ . L'optimisation des paramètres d'acquisition permet de garder les variations relatives du courant tunnel  $I_T$  inférieures à 5 % typiquement.

A faible énergie  $eU_{gap}$  des électrons, le courant  $I_C$  est faible et constant. Il correspond au courant des électrons thermo-excités traversant la barrière Schottky définie à l'interface Au/GaAs. A partir d'une certaine énergie seuil ( $\sim 0.8$  eV), le courant BEEM augmente significativement. Cette énergie seuil correspond à la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$ . Cette augmentation est significative pour toute la gamme d'énergie exploitable par la technique (0-10 eV) avec des changements de courbure marqués aux énergies plus élevées, comme le montre la courbe (b) de la figure 36.

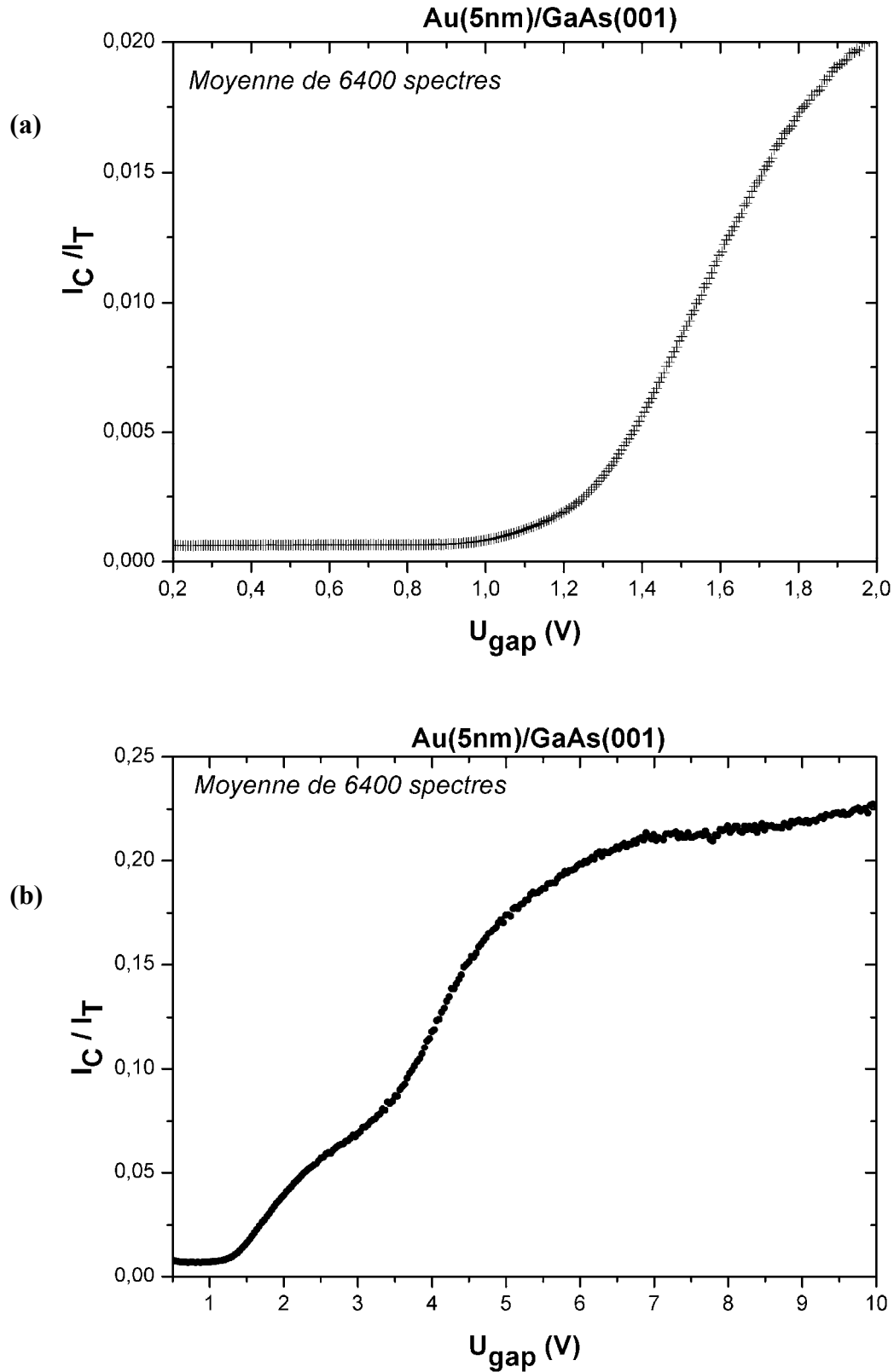


Figure 36: Deux moyennes de 6400 spectres  $I_C(U_{gap})$  normalisés par rapport à  $I_T$ , obtenus sur Au(5nm)/GaAs(001). A basse énergie, le courant  $I_C$  est constant et faible. A partir d'une énergie seuil correspondant à  $\Phi_{SB}$ , le courant BEEM augmente significativement. Les paramètres de mesure sont indiqués dans le tableau I.

<b>courbe</b>	<b>surface balayée par STM (nm<sup>2</sup>)</b>	<b>I<sub>T</sub> (nA)</b>	<b>temporisation avant le point de mesure (μs)</b>	<b>temps d'acquisition pour un point de mesure (μs)</b>	<b>nombre de points par spectre</b>
(a)	200 * 200	20	300	160	300
(b)	500 * 500	5	1000	160	300

*Tableau I: paramètres de mesure associés à la figure 36.*

En effet, à haute énergie, les mécanismes de transport des électrons chauds sont plus complexes (cf. partie I.2 du manuscrit): les interactions inélastiques sont plus importantes; des électrons secondaires, créés dans le semiconducteur ou le métal, participent au courant BEEM collecté à l'arrière de l'échantillon.

Ainsi, sur les figures 36(a) et (b), on constate que le courant BEEM augmente rapidement au-delà de la hauteur de barrière Schottky, puis présente un point d'inflexion à 1.6 eV environ, au-delà duquel le courant d'électrons chauds augmente plus lentement entre 1.6 et 3.5 eV, avant d'augmenter à nouveau de manière abrupte après 3.5 eV. Cette forme caractéristique des courbes de spectroscopie BEEM est généralement observée sur ces contacts Schottky [62] et attribuée à une transition entre un régime au voisinage du seuil pour lequel le transport balistique domine, suivi par un second régime aux énergies intermédiaires (typiquement entre 1.6 - 3.5 eV ici) dominé par la diffusion inélastique dans le métal (qui provoque la réflexion vers le métal d'une partie du courant d'électrons chauds). Enfin, à plus haute énergie (au-delà de 3.5 eV), la diffusion électron-électron devient dominante et permet la création d'électrons secondaires avec une énergie suffisante pour passer la barrière Schottky et contribuer au signal BEEM.

Il est important de noter que les mesures à haute énergie sont délicates, du fait de la forte interaction de la pointe STM avec la surface métallique, pouvant induire des déplacements de matière à la surface.

Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux gammes d'énergie entre 0 et 2 eV, permettant de déterminer les caractéristiques locales de la jonction Schottky. Afin de déterminer la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  définissant l'interface Au/GaAs, il est nécessaire de décrire les spectres expérimentaux à partir d'une fonction modèle: par ajustement des paramètres de cette fonction, il est possible d'obtenir l'énergie seuil  $\Phi_{SB}$  au-delà de laquelle  $I_C$  augmente. En utilisant l'expression  $I_C$  (1.42) définie par Ludeke-Prietsch comme une loi en puissance 5/2 par rapport à  $U_{gap}$ , il est possible de définir la fonction d'ajustement par la relation suivante:

$$\frac{I_C}{I_T} = a_0 + a_1 (eU_{gap} - \Phi_1)^{5/2} \quad (4.1)$$

pour  $\Phi_1 < eU_{gap}$

avec  $a_0$  correspondant à la valeur du courant d'électrons thermo-excités à travers la jonction pour  $eU_{gap} < \Phi_1$ ,  $a_1$  et  $\Phi_1$  étant les autres paramètres ajustables.

L'ajustement des courbes expérimentales utilisant la relation précédente est réalisé par un programme de simulation numérique (IGOR). Ce programme permet, par méthode itérative (utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt), de minimiser l'écart entre la courbe associée à la fonction d'ajustement et les points expérimentaux en optimisant les paramètres  $a_0$ ,  $a_1$  et  $\Phi_1$ .

La figure 37(a) présente une courbe BEEM expérimentale (moyenne de 6400 spectres) obtenue sur un échantillon Au(5nm)/GaAs(001). L'ajustement de cette courbe expérimentale par l'expression (4.1) est représenté par la courbe en pointillés. Le paramètre  $\Phi_1$  correspond donc à la valeur locale de la hauteur de barrière Schottky déterminée ici:  $\Phi_1 = \Phi_{SB} = 0.81$  eV. Cependant, comme le montre la courbe correspondant à cet ajustement, l'écart entre la courbe expérimentale et cette dernière augmente avec l'énergie  $eU_{gap}$ , la courbe expérimentale présentant une courbure plus marquée au fur et à mesure que l'énergie  $eU_{gap}$  augmente, caractéristique d'une contribution supplémentaire au courant BEEM.

Ainsi, afin de décrire de manière plus satisfaisante la courbe à plus haute énergie, l'ajustement décrit par (4.1) est complété en ajoutant une seconde contribution de la manière suivante:

$$\frac{I_C}{I_T} = a_0 + a_1 (eU_{gap} - \Phi_1)^{5/2} + a_2 (eU_{gap} - \Phi_2)^{5/2} \quad (4.2)$$

pour  $\Phi_2 < eU_{gap}$

avec cinq paramètres ajustables:  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ .

Le résultat de cette nouvelle contribution à la relation (4.1) est indiqué par une seconde courbe correspondant à la partie  $a_2 (eU_{gap} - \Phi_2)^{5/2}$  sur la figure 37(b). La valeur  $\Phi_2$  obtenue est de 1.14 eV. De la même manière, l'ajout d'un second seuil ne suffit pas à ajuster correctement la courbe expérimentale à plus haute énergie, l'ajustement final correspond donc à la somme de trois contributions exprimées sous la forme suivante:

$$\frac{I_C}{I_T} = a_0 + a_1 (eU_{gap} - \Phi_1)^{5/2} + a_2 (eU_{gap} - \Phi_2)^{5/2} + a_3 (eU_{gap} - \Phi_3)^{5/2} \quad (4.3)$$

pour  $\Phi_3 < eU_{gap}$

Ainsi, selon la gamme d'énergie considérée, l'ajustement à la courbe expérimentale tient compte des relations (4.1), (4.2) ou (4.3). Le résultat final est présenté sur la figure 37(c), où chaque composante associée à chacune des énergies seuil  $\Phi_1 = 0.81$  eV,  $\Phi_2 = 1.14$  eV et  $\Phi_3 = 1.27$  eV est tracée. La courbe correspondant à la somme des trois contributions (indiquée par un tracé rouge en traits pleins) est en très bon accord avec la courbe expérimentale.

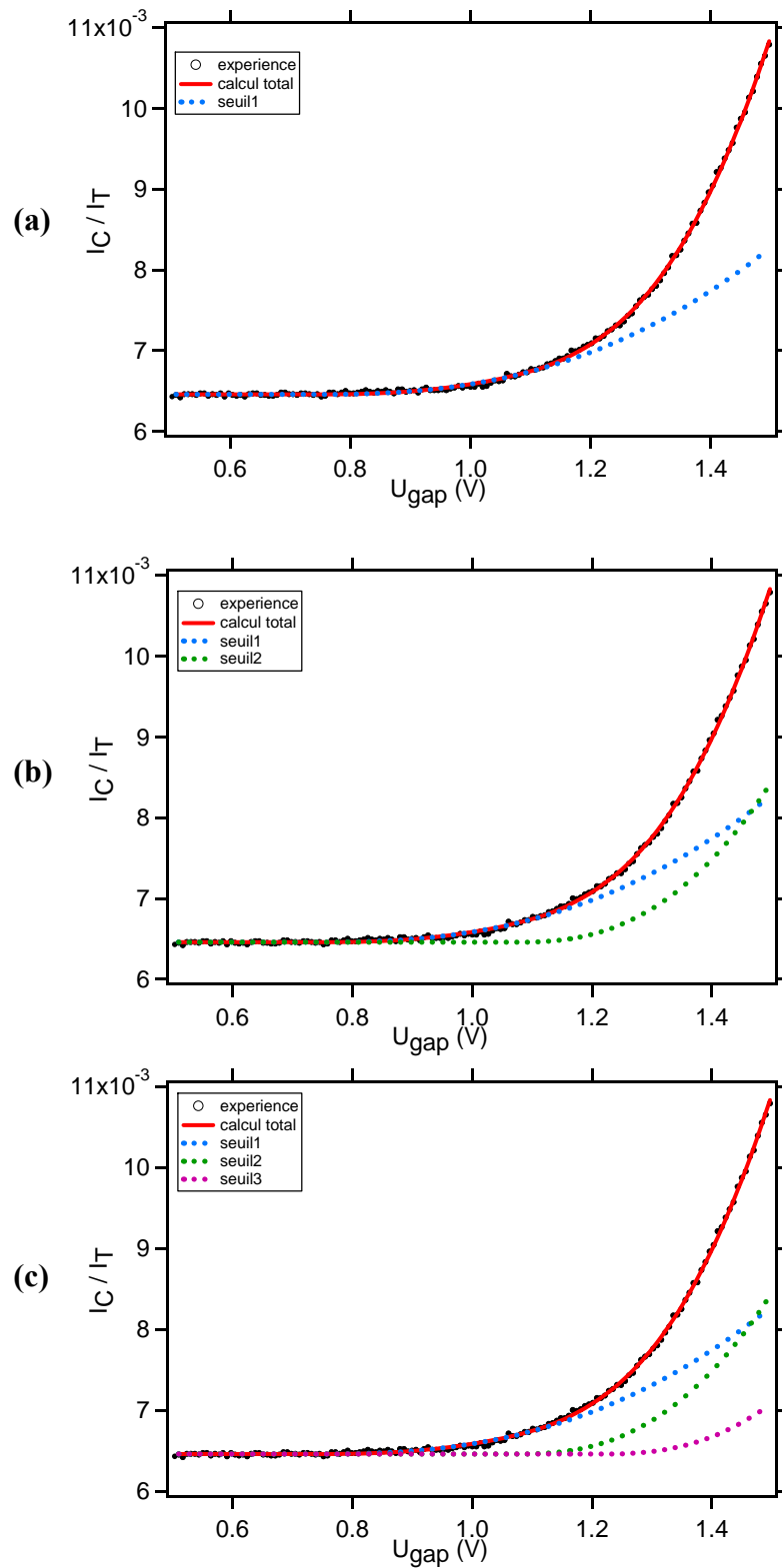


Figure 37: Ajustement d'un spectre expérimental (points noirs) par la loi en puissance 5/2 du modèle de Ludeke-Prietsch, en intégrant successivement un seuil (a); deux seuils (b); puis trois seuils (c), correspondant aux trois vallées  $\Gamma$ ,  $X$  et  $L$  de la bande de conduction de GaAs.

Les résultats expérimentaux présentés ici mettent en évidence:

- l'injection des électrons dans la bande de conduction du semiconducteur au point  $\Gamma$  à partir d'une énergie correspondant à la hauteur de barrière Schottky locale  $\Phi_{SB}$ ,
- l'existence de canaux de conduction supplémentaires aux énergies  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$ , apportant de nouvelles contributions au courant BEEM  $I_C$ . En comparant avec les données de la littérature [63] et la figure 38, ces énergies seuil correspondent remarquablement à l'injection des électrons dans les vallées L et X de la bande de conduction de GaAs. Il s'agit donc ici de la signature spectroscopique de l'injection des électrons dans les différentes vallées de la bande de conduction de GaAs, comme proposé dans l'article fondateur de Kaiser et Bell [1].

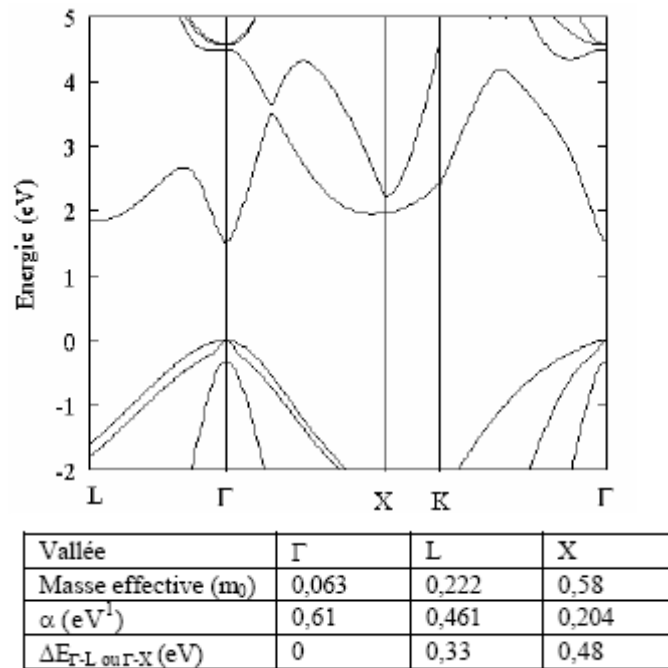


Figure 38: Structure de bande de GaAs et tableau indiquant la position en énergie des vallées L et X par rapport à la vallée  $\Gamma$  à 300K (d'après [64]).

### Optimisation des ajustements aux courbes expérimentales

Dans le modèle à électrons libres (cf. partie I.3 du manuscrit),  $I_C$  s'exprime en fonction de  $U_{gap}$  soit par une loi en puissance 2 (modèle de Kaiser et Bell [1,2]), soit par une loi en puissance 5/2 (modèle de Ludeke et Prietsch [28]). En utilisant la même procédure d'ajustement, la figure 39 permet de comparer les ajustements des modèles KB et LP, en calculant dans chacun des cas, le terme  $\chi^2$  défini par:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y - y_i)^2}{y} \quad (4.4)$$

avec les N valeurs expérimentales  $y_i$ .

La figure 39 présente deux courbes expérimentales obtenues sur deux zones différentes, symbolisées par des points noirs. Ces courbes expérimentales présentent deux seuils  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ . La qualité de l'ajustement est déterminée par la valeur de  $\chi^2$ , qui est légèrement plus faible

pour le modèle LP. Tous les ajustements réalisés dans la suite du manuscrit sont donc réalisés suivant ce dernier modèle.

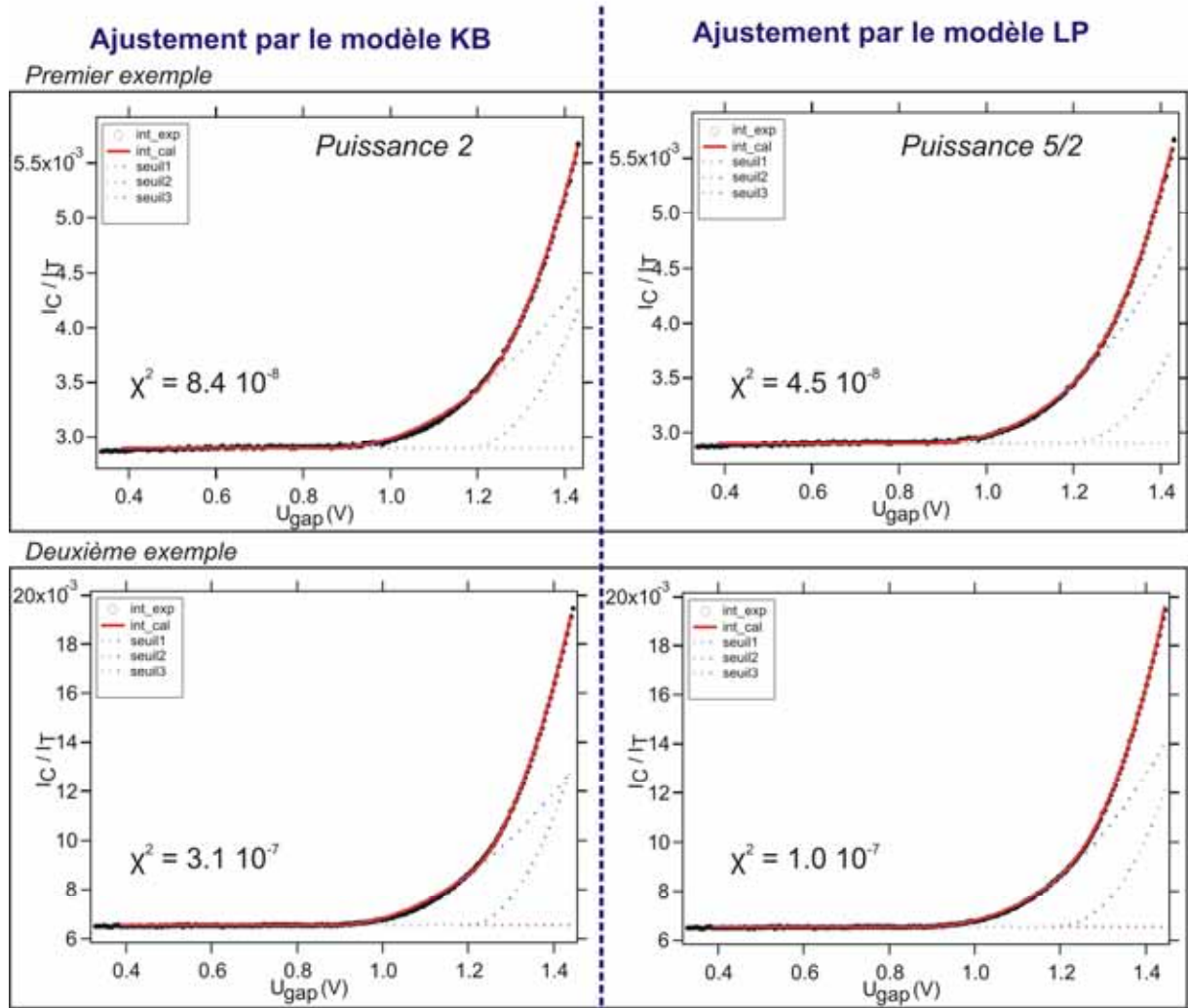


Figure 39: Comparaison des modèles KB et LP utilisant une loi en puissance 2 ou 5/2 respectivement, pour décrire  $I_C = f(U_{gap})$ . Modélisations réalisées sur deux courbes expérimentales (points noirs).

Par ailleurs, l'ajustement aux spectres expérimentaux pouvant mener à la minimisation de sept paramètres (à partir de l'expression (4.3)):  $a_0, a_1, a_2, a_3, \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$ , il est important de suivre une procédure reproductible, avec un sens physique, et permettant de libérer seulement quelques paramètres à chaque étape. Ainsi, on commence par ajuster les courbes en libérant les poids spectraux de chaque contribution (vallées  $\Gamma, L$  et  $X$ ), permettant de savoir si elles sont toutes présentes. Les énergies seuil correspondant à ces trois contributions sont alors ajustées à la courbe expérimentale, avec  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$  reliées à  $\Phi_1$  par:

$$\begin{aligned}\Phi_2 &= \Phi_1 + \Phi_{12} \\ \Phi_3 &= \Phi_1 + \Phi_{13}\end{aligned}$$

A partir de cette procédure, il est possible de réaliser les ajustements des spectres obtenus pour différents échantillons Au/GaAs. Il faut cependant rester prudent quant à une utilisation



quantitative des valeurs numériques  $a_2$  et  $a_3$  obtenues avec ce type d'ajustement, particulièrement dans le cas où ces valeurs sont faibles par rapport à  $a_1$ .

En effet, si le poids spectral  $a_2$  est très inférieur à  $a_1$ , la procédure d'ajustement peut conduire à une valeur de  $a_2$  strictement nulle, la faible contribution du second seuil étant masquée numériquement par une légère augmentation de la valeur de  $a_1$ .

Cet effet est encore plus couramment observé pour la vallée X, dont la contribution est masquée par la présence d'un point d'inflexion à plus haute énergie lié à la contribution devenant non négligeable des diffusions inélastiques dans cette gamme d'énergie (cf. figure 36). Pour ces raisons, le domaine en énergie des ajustements est borné supérieurement à 1.5 eV. Par conséquent, la contribution de la vallée X (troisième seuil) ne peut être introduit dans l'ajustement que sur une gamme en énergie peu étendue (typiquement entre 1.3 et 1.5 eV), ce qui rend difficile la sensibilité du protocole d'ajustement à cette troisième contribution.

Pour l'ensemble de ces raisons, la présence ou l'absence d'un troisième seuil obtenu par le protocole d'ajustement ne sera pas considéré comme un résultat significatif. On se limitera ainsi par la suite à discuter comparativement et de manière qualitative les poids spectraux respectifs des vallées  $\Gamma$  et L dans les données expérimentales.

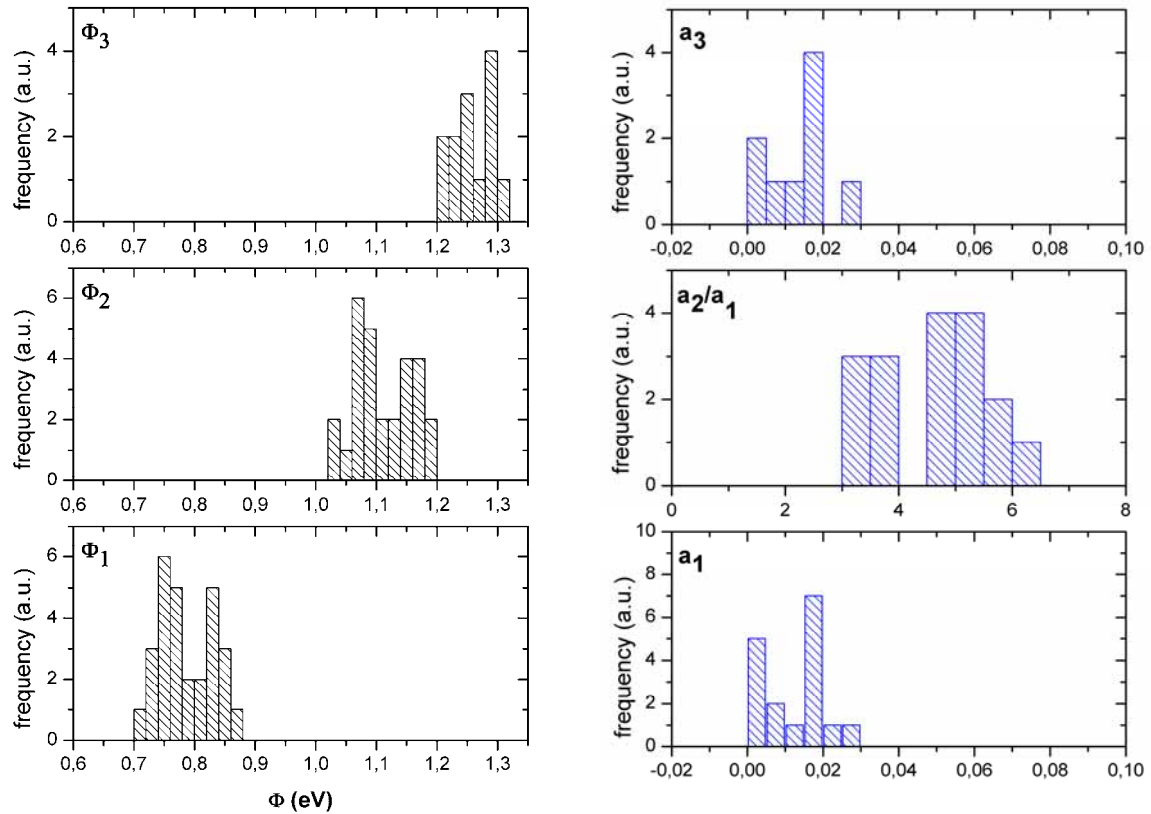
#### IV.1.3 Résultats et discussion

A partir des spectres expérimentaux obtenus, les ajustements suivant le modèle LP ont été réalisés afin de déterminer les caractéristiques de la jonction Schottky Au(110)/GaAs(001). Les distributions statistiques des valeurs obtenues pour les paramètres  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  (dans le cas d'un film d'Au de 5 nm) sont indiquées sur la figure 40, sous la forme d'histogrammes. L'amplitude  $a_2$  est normalisée par rapport à l'amplitude  $a_1$ . Elles correspondent à dix-sept ajustements réalisés, dont neuf présentent la troisième contribution associée aux paramètres  $a_3$  et  $\Phi_3$ .

L'ajustement aux courbes expérimentales n'est pas toujours sensible (une fois sur deux) à la détection du troisième seuil, l'amplitude  $a_3$  correspondante étant environ cinq fois plus faible que l'amplitude associée au deuxième seuil,  $a_2$  (cf. figure 40).

Le premier seuil correspond à la hauteur de barrière Schottky Au/GaAs(001). A cette énergie, les électrons sont injectés dans la bande de conduction de GaAs au point  $\Gamma$ . Les contributions supplémentaires associées aux énergies  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$  correspondent à la signature spectroscopique de l'injection des électrons dans les vallées L et X de la bande de conduction de GaAs (cf. figure 38). En effet, les valeurs déterminées ici pour  $\Phi_{12}$  (égale à 0.33 eV) et  $\Phi_{13}$  (égale à 0.46 eV) sont en accord avec les données de la littérature concernant les écarts d'énergie par rapport au point  $\Gamma$ ,  $\Delta_{\Gamma L}$  et  $\Delta_{\Gamma X}$  (0.28 et 0.48 eV, 0.33 et 0.48 eV respectivement d'après [63,64]).

De plus, la figure 40 souligne un point important: l'amplitude  $a_2$  associée à la vallée L, normalisée par rapport à l'amplitude  $a_1$ , est beaucoup plus importante que les autres amplitudes. Ce résultat indique un poids spectral important relié à l'injection des électrons dans la vallée L de la bande de conduction de GaAs.



17 valeurs	$\Phi_1 = 0.81 \pm 0.04$ eV
17 valeurs	$\Phi_2 = 1.14 \pm 0.04$ eV
9 valeurs	$\Phi_3 = 1.27 \pm 0.04$ eV

Figure 40: Distributions statistiques des six paramètres introduits dans la relation (4.3). Les valeurs moyennes des différentes énergies seuil sont indiquées dans le tableau.  $\Phi_1$  (égale à 0.81 eV) correspond à la hauteur de barrière Schottky définissant l'interface Au(110)/GaAs(001).  $\Phi_{12}$  (égale à 0.33 eV) et  $\Phi_{13}$  (égale à 0.46 eV) correspondent aux énergies des points L et X des autres vallées de la bande de conduction de GaAs.

L'accès des électrons aux différentes vallées de la bande de conduction de GaAs(001), et plus particulièrement le poids spectral important (contenu dans le terme  $a_2$ ) associé à une injection évidente des électrons dans la vallée L, doivent être discutés, en se référant aux travaux antérieurs rapportés dans la littérature.

### Comparaison avec la littérature

Depuis les premières mesures de Kaiser et Bell [1,2], des expériences BEEM sur le système Au/GaAs(001) ont été réalisées par différents groupes sur des échantillons obtenus par des protocoles de croissance variés. Les résultats rapportés sont globalement et qualitativement proches des nôtres, avec systématiquement l'observation d'une contribution au courant BEEM dominante pour les électrons injectés dans la vallée L de GaAs.

Théoriquement, dans le cadre du modèle des électrons libres (cf. partie I.3), la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde électronique  $k_{xy}$  à l'interface Au/GaAs définit un cône d'acceptance pour les vecteurs d'onde des électrons injectés depuis le métal vers le semiconducteur avec seulement  $2^\circ$  d'ouverture à 1 eV (cf. calcul partie I.3.2 du manuscrit).

La faible ouverture de ce cône d'acceptance indique que les électrons de vecteurs d'onde proches de la direction  $[001]_{\text{GaAs}}$  (soit proches de la normale à l'interface) peuvent franchir l'interface et contribuer au courant BEEM. Ces électrons ne peuvent donc avoir qu'une faible composante parallèle. Dans ce cadre, l'observation expérimentale d'un fort poids spectral associé à la vallée L de GaAs paraît donc assez contradictoire.

Pour clarifier cette apparente contradiction, V. Narayanamurti et D.L. Smith [10,29,65] expliquent le poids spectral fort de la vallée L par la non-conservation de la composante parallèle  $k_{xy}$  des vecteurs d'onde arrivant à l'interface. Cette hypothèse paraît justifiée dans leur cas, en raison de la méthode spécifique de préparation des échantillons. La surface de GaAs est en effet préparée par attaque chimique ex-situ, suivie d'un dépôt d'or polycristallin sous vide. Cette méthode conduit à la présence d'une fine couche d'oxyde à l'interface Au/GaAs qui, selon ces auteurs, permet d'éviter l'interdiffusion à l'interface métal/semiconducteur. Ce mode de préparation introduit ainsi une forte densité de défauts à l'interface Au/GaAs qui sont autant de centres diffuseurs susceptibles d'interagir avec les électrons chauds incidents. La diffusion sur ces centres diffuseurs localisés relâche alors la condition de conservation de  $k_{xy}$  à l'interface en induisant une distribution aléatoire des directions des vecteurs d'onde injectés dans GaAs. V. Narayanamurti et D.L. Smith développent ainsi un modèle de diffusion élastique à l'interface métal/semiconducteur, en ne tenant plus compte de la conservation de la composante  $k_{xy}$  à l'interface, mais en tenant uniquement compte de celle de l'énergie des électrons.

La figure 41 [65] présente les résultats obtenus par ce modèle, utilisant des simulations Monte-Carlo pour décrire le transport d'électrons depuis la pointe STM jusqu'au semiconducteur. La limite de faible diffusion à l'interface (figure en insert) revient à considérer la conservation de la composante  $k_{xy}$  à l'interface métal/semiconducteur. La comparaison entre les résultats théoriques dans cette limite et les résultats expérimentaux montre un fort désaccord.

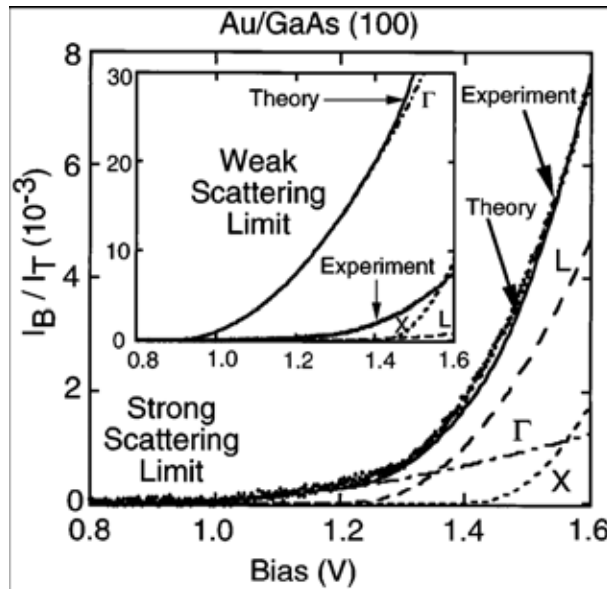


Figure 41: Comparaison des calculs du courant BEEM dans les limites faible (insert)/forte diffusion à l'interface avec les résultats expérimentaux [66]. Les contributions  $\Gamma$ , L et X sont indiquées par différents traits pointillés, leur somme correspondant aux traits continus (d'après [65]).

Cependant, en considérant une forte diffusion élastique des électrons à l'interface, ces groupes mettent en évidence un accès à la vallée L dont la contribution devient importante, comme le montre la figure 41. En considérant une probabilité de diffusion élastique à l'interface plus ou moins importante (de l'ordre de 85-95 % pour Au/GaAs(001)), les groupes de V. Narayanamurti et D.L. Smith montrent l'adéquation des simulations reposant sur ce modèle de diffusion élastique aux interfaces métal/semiconducteur avec les courbes expérimentales. Ce modèle a par la suite été repris, du point de vue expérimental et théorique, par différents groupes [29,65,67], et notamment sur des systèmes épitaxiés siliciure/silicium pour justifier la forme spécifique des spectres BEEM enregistrés au voisinage de dislocations d'interface [68,69]

Pour des échantillons Au/GaAs(001) préparés par croissance sous ultra-vide de type MBE, les groupes de Ke [70] et Stollenwerk [71] mettent également en évidence la signature spectroscopique des trois vallées  $\Gamma$ , L et X de la bande de conduction de GaAs sur les spectres BEEM expérimentaux. Le fort poids spectral de la vallée L est interprété en reprenant l'analyse de Narayanamurti, comme la conséquence d'une forte diffusion élastique des électrons à l'interface.

A ce stade, et compte tenu de l'étude de la croissance du système Au(110)/GaAs(001) précédemment menée, il ne nous paraît pas justifié de considérer une forte diffusion élastique des électrons chauds à l'interface Au/GaAs. En particulier, la qualité de l'épitaxie observée par RHEED et STM, ainsi que le caractère abrupt et la qualité structurale de l'interface révélée par TEM, semblent au contraire justifier a priori la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde à l'interface pour ce système.

En revanche, on peut s'interroger légitimement sur la validité du modèle des électrons libres pour décrire la propagation du faisceau d'électrons chauds à travers le film monocristallin d'Au(110). Il semble effectivement plus réaliste de tenir compte de l'effet de la structure de bande du film métallique épitaxié Au(110) sur le transport cohérent d'électrons chauds atteignant l'interface Au/GaAs(001): la structure de bande du métal doit sélectionner des directions de vecteurs d'onde des électrons particulières, selon leur énergie. Il s'agit de savoir ensuite si ces directions de vecteurs d'onde peuvent se projeter sur les densités d'états disponibles du semiconducteur associées à ses différentes vallées de la bande de conduction.

Dans ce but, des calculs théoriques ont été développés dans la partie suivante, afin de justifier ou non la présence du poids spectral fort associé à la vallée L de GaAs par un modèle tenant compte à la fois des structures de bande du métal et du semiconducteur, avec conservation des composantes parallèles  $k_{xy}$  des vecteurs d'onde électroniques à l'interface Au(110)/GaAs(001).

## IV.2 Etude théorique du transport d'électrons chauds

Afin de décrire le transport cohérent d'électrons chauds à travers la jonction Schottky Au(110)/GaAs(001) en utilisant le modèle décrit dans la partie I.4 du manuscrit, nous allons déterminer à la fois les densités d'états accessibles aux électrons d'énergie  $E$  dans la zone de Brillouin bidimensionnelle de GaAs(001), et l'influence de la structure de bande du film Au(110) sur les directions des vecteurs d'onde des électrons arrivant à l'interface Au(110)/GaAs(001). Ce deuxième calcul revient à déterminer si la structure électronique de l'or à l'énergie  $E$  admet la propagation des électrons, dans la direction de propagation d'intérêt, et avec quel vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Le premier calcul permettra de déterminer si, à cette énergie  $E$ , il existe des états disponibles dans GaAs pour ces vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . L'interface Au/GaAs est réalisée par la superposition des zones de Brillouin bidimensionnelles Au(110) et GaAs(001), ce qui permet d'identifier les zones de « recouvrement » entre ces deux surfaces, de la même manière que la figure 10. L'ensemble de ces résultats est présenté dans cette partie.

Dans une première partie, nous expliquerons les calculs *ab initio* utilisés pour déterminer les densités d'états sur la zone de Brillouin bidimensionnelle de GaAs(001) à une énergie  $E$  donnée. Ensuite, nous nous intéresserons aux surfaces iso-énergie d'Au, déterminées par l'approche des liaisons fortes, afin de rechercher les vecteurs  $\vec{k}$  des électrons autorisés à se propager à une énergie  $E$  donnée. Enfin, de manière qualitative, nous présenterons les résultats obtenus sur l'influence de la structure de bande du métal sur le transport d'électrons arrivant à l'interface Au/GaAs(001).

### IV.2.1 Calculs *ab initio* des densités d'états électroniques dans GaAs(001)

Pour déterminer les densités d'états accessibles aux électrons en fonction de leur énergie pour la première zone de Brillouin bidimensionnelle de GaAs(001), nous avons réalisé des calculs de structure de bande de GaAs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT ou Density Functional Theory) par le logiciel de calcul Abinit. Ces résultats sont ensuite utilisés pour calculer les densités d'états électroniques par un simple programme d'intégration écrit en Fortran 77. Les programmes utilisés pour chaque étape de calcul sont reportés dans l'annexe C.

#### Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche de calcul de mécanique quantique permettant de traiter des systèmes ayant un nombre important d'atomes, comme les solides. Ici nous en présentons rapidement le principe. Pour plus d'informations sur la DFT, le lecteur pourra lire la référence [72].

S'intéressant exclusivement à la structure électronique du système à  $N$  électrons (en interaction), l'hamiltonien du système s'écrit:

$$H = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (4.5)$$

L'opérateur  $\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i}$  correspond au terme d'énergie cinétique des N électrons constituant le système, l'opérateur  $\hat{V}$  correspond au potentiel du réseau agissant sur les électrons (interaction noyau-électron) et l'opérateur  $\hat{U} = \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  correspond à la répulsion coulombienne entre les électrons.

La DFT repose sur le théorème de Hohenberg-Kahn et s'applique sur les équations de Kohn-Sham:

- le théorème de Hohenberg-Kohn [73]:

L'énergie totale du système à l'état fondamental peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental  $n(\vec{r})$ :

$$E_0(n(\vec{r})) = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = T[n] + U[n] + V[n] \quad (4.6)$$

avec  $n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  et  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  la fonction d'onde définissant l'état fondamental.

La minimisation de l'énergie totale du système peut ainsi s'écrire:

$$\frac{\delta E_0[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad (4.7)$$

Le seul problème dans la relation (4.7) est lié au fait que l'on ne connaît pas la forme fonctionnelle de U[n]: pour contourner le problème, il faut utiliser les équations de Kohn-Sham.

- les équations de Kohn-Sham [74]:

On imagine un système fictif de N électrons sans corrélation entre eux, possédant la même densité totale  $n_{fictif}(\vec{r}) = n(\vec{r})$  que le système réel. Dans ce cas, l'hamiltonien du système est défini par un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle pour les électrons indépendants auxquels on associe des fonctions d'onde fictives  $\phi_i(\vec{r})$  telles que

$\sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r})$ . L'énergie totale du système peut être alors écrite comme:

$$E_0[n] = T_{fictif}[n] + U_{fictif}[n] + V[n] \quad (4.8)$$

Toutefois,  $T_{fictif}[n]$  ne peut pas être minimisé par rapport à n, mais il peut être minimisé par rapport aux fonctions d'onde fictives  $\phi_i(\vec{r})$ , ce qui donne la condition de minimisation suivante:

$$\frac{\delta E_0}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} [T_{fictif} + U_{fictif} + V] = 0 \quad (4.9)$$

Ces conditions aboutissent à l'équation de Schrödinger suivante, décrivant le système fictif défini par les fonctions d'onde fictives  $\phi_i(\vec{r})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + u_{fictif}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4.10)$$

avec  $u_{fictif}$  le potentiel associé aux potentiels  $U_{fictif} + V$ .

Le concept de système fictif permet de calculer la densité  $n(\vec{r})$  du système réel à partir des orbitales monoélectroniques:

$$n(\vec{r}) = n_{fictif}(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.11)$$

où  $f_i$  correspond au nombre d'occupation de la  $i^{\text{ème}}$  orbitale.

### Application aux calculs sur Abinit

Le calcul auto-cohérent de la structure électronique de GaAs repose sur la réalisation de plusieurs cycles. Pour résoudre ces équations, le code définissant le calcul est décomposé en trois étapes:

(i) Le code prend en compte la maille élémentaire définissant le cristal étudié, avec les positions des atomes. A partir de pseudopotentiels atomiques introduits, il calcule le potentiel du cristal; les pseudopotentiels utilisés pour GaAs sont générés à partir de la méthode de Trouiller-Martins [75] permettant de tenir compte des effets des électrons de cœur sur les électrons de valence.

(ii) A partir d'une base de fonctions d'onde planes, le code génère une densité de charges initiale  $n_s(\vec{r})$  et un potentiel  $u_{fictif}$ . Afin de déterminer l'expression de  $u_{fictif}$ , nous avons utilisé l'approximation de la densité locale ou LDA (Local Density Approximation). Elle consiste à supposer que pour un système inhomogène de  $N$  électrons, la densité locale  $n(\vec{r})$  varie lentement dans l'espace et qu'il est donc possible d'écrire les différents potentiels définissant le système avec une densité localement constante  $n(\vec{r}) = cste$ .

(iii) L'équation de Schrödinger décrite par l'expression (4.10) est résolue, ce qui permet d'obtenir les fonctions d'onde  $\phi_i$  et de calculer à nouveau  $n_s(\vec{r})$  et  $u_{fictif}$ . Il est alors possible de calculer aussi l'énergie totale du système  $E_0[n]$ .

Ce cycle est réalisé plusieurs fois, jusqu'à atteindre le critère de convergence, déterminé par la minimisation de l'énergie totale du système. Cette méthode permet ainsi un calcul dit « auto-cohérent ».

Il est important de noter que la base d'ondes planes utilisée pour les calculs est nécessairement de dimension finie: en effet, les fonctions d'onde  $\phi_k(\vec{r})$  définissant le système sont décrites dans une base d'ondes planes telle que:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

avec une somme finie sur les vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque, limitée par une condition sur le nombre d'ondes planes:  $\frac{1}{2} \left[ 2\pi (\vec{k} + \vec{G}_{\max}) \right]^2 = e_{cut}$ .

L'énergie cinétique maximale est déterminée par la valeur de  $e_{cut}$ , valeur choisie à 30 Hartree pour GaAs.

### Définition de la structure de GaAs

Avant d'effectuer les calculs, il est d'abord nécessaire de définir la maille de GaAs dans laquelle les calculs vont être effectués.

La maille conventionnelle de la structure zinc-blende GaAs est définie dans l'espace réel par la base  $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$ , correspondant à deux sous-réseaux cubique faces centrées (CFC) décalés de  $\frac{1}{4}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$ . Toutefois, le code Abinit requiert une maille primitive différente de la maille conventionnelle, définie de la manière suivante:

$$\text{base Abinit} \left\{ \frac{1}{2}(\vec{j} + \vec{k}), \frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{i}), \frac{1}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \right\}$$

La correspondance entre la base conventionnelle et la base Abinit est indiquée dans le tableau suivant, dans l'espace direct et dans l'espace réciproque.

	Base conventionnelle	Base Abinit
<b>Réseau direct</b>	$\vec{r} = a_{GaAs} \begin{vmatrix} n \\ m \\ p \end{vmatrix}$	$\tilde{r} = a_{GaAs} \begin{vmatrix} \frac{1}{2}(m+p) \\ \frac{1}{2}(p+n) \\ \frac{1}{2}(m+n) \end{vmatrix}$
<b>Réseau réciproque</b>	$\vec{G} = \frac{2\pi}{a_{GaAs}} \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix}$	$\tilde{G} = \frac{\pi}{a_{GaAs}} \begin{vmatrix} k+l \\ l+h \\ h+k \end{vmatrix}$

Le paramètre  $a_{GaAs}$  de la maille conventionnelle de GaAs est égal à 0.565 nm. Le sous-réseau CFC associé à chacun des atomes (As ou Ga) ainsi que la première zone de Brillouin tridimensionnelle associée sont représentés sur la figure 42.



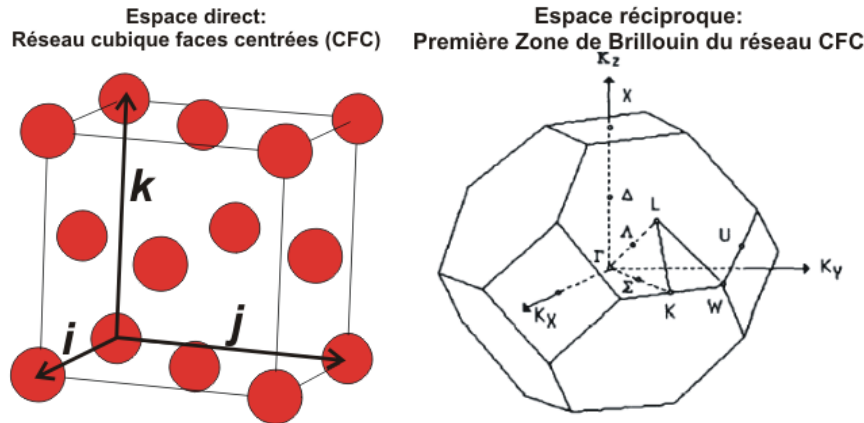


Figure 42: Représentation du sous-réseau cubique faces centrées pour les atomes de Ga ou As et de la première zone de Brillouin tridimensionnelle associée au réseau CFC

Les points particuliers de la première zone de Brillouin (ZB) ont pour coordonnées, dans les deux bases:

Points particuliers de la ZB	Base conventionnelle	Base Abinit
$\Gamma$	(0 0 0)	(0 0 0)
L	(111)	$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$
X	(100)	$\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$

La projection bidimensionnelle de la zone de Brillouin selon la direction  $[001]_{\text{GaAs}}$  est indiquée sur la figure 43, où les points  $\Gamma$ , L et X définis dans la zone de Brillouin 3D ont pour projection les points  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  et  $\bar{M}$ , respectivement, sur la surface 2D.

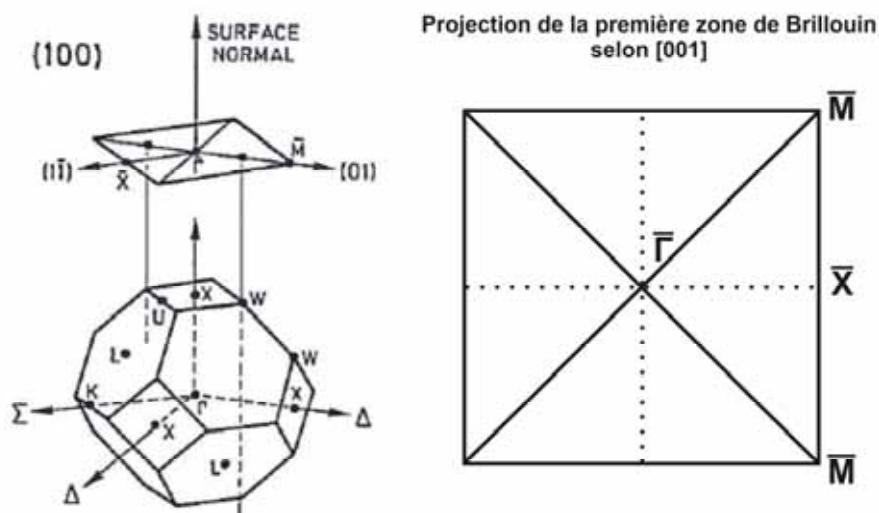


Figure 43: Zone de Brillouin 3D de GaAs et projection de cette zone de Brillouin selon la direction  $[001]$ : surface bidimensionnelle avec les points  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  et  $\bar{M}$ , projetés respectifs de  $\Gamma$ , L et X.

Les symétries associées au cristal GaAs vont être utiles pour réaliser un calcul auto-cohérent plus rapide, dans la première zone de Brillouin de GaAs, en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [76] pour le choix de la répartition des points  $\vec{k}$  choisis.

#### IV.2.2 Détermination des densités d'états projetées sur la surface GaAs(001)

Les trois étapes principales permettant de représenter les densités d'états dans la zone de Brillouin 2D de GaAs(001) en fonction de l'énergie des électrons sont décrites ci-après.

##### Première étape: calcul de la structure de bande de GaAs

La première étape de ces calculs consiste à tracer la structure de bande de GaAs selon le circuit  $\Gamma-X-\Gamma$  afin de vérifier que les bandes d'énergie obtenues sont en accord avec les résultats de la littérature [63].

Il s'agit dans un premier temps de réaliser le calcul auto-cohérent par Abinit, reposant sur l'approche DFT-LDA décrite précédemment. Les paramètres utilisés sont les suivants:

Condition de convergence pour le calcul de l'énergie totale:  $10^{-6}$  Ha ( $3.10^{-5}$  eV)  
Énergie cinétique maximale des ondes:  $ecut = 30$  Ha ( $1\text{Ha} = 27.2116$  eV)

A partir de ce calcul auto-cohérent, la structure de bande est calculée en certains points  $\vec{k}$  définissant des circuits particuliers dans la première zone de Brillouin de GaAs. Les résultats sont présentés sur la figure 44.

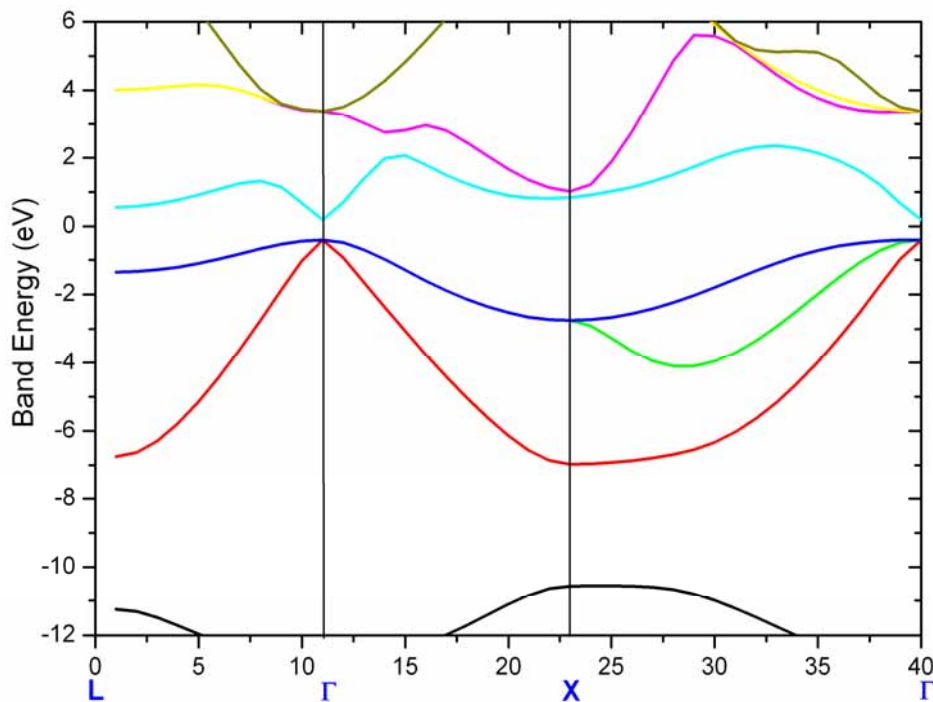


Figure 44: Structure de bande de GaAs calculée par Abinit, avec une approche DFT-LDA. Le point  $\Gamma$  du minimum de la bande conduction est situé à une énergie de 0.18781 eV, Les points L et X sont respectivement situées à 0.55554 eV et 0.83909 eV.

Comme GaAs est un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction  $E_{\Gamma}$  de GaAs est situé au point  $\Gamma$ . Le tableau II regroupe les paramètres principaux reliés à la structure de bande de GaAs, avec  $E_{\text{gap}}$  l'énergie du gap du semiconducteur au point  $\Gamma$ ,  $\Delta_{\Gamma L}$  et  $\Delta_{\Gamma X}$  les écarts en énergie entre  $\Gamma$  et les points L et X, correspondant aux autres vallées de la première bande de conduction.

GaAs à 0K	Energie (eV)
$E_{\Gamma}$	0.18781
$E_{\text{gap}}$ au point $\Gamma$	0.61144
$E_L$	0.55554
$E_X$	0.83909
$\Delta_{\Gamma L}$	0.36773
$\Delta_{\Gamma X}$	0.65128

Tableau II: Energies aux points particuliers de la première bande de conduction de GaAs, obtenues par la méthode DFT-LDA.

Il est important de noter que la valeur  $E_{\text{gap}}$  calculée ici est sous-estimée par rapport aux valeurs de la littérature qui donnent  $E_{\text{gap}} = 1.42$  eV à 300 K (et donc une valeur encore plus importante à 0 K). Il s'agit d'un problème typique à l'approche DFT-LDA qui sous-estime la valeur du gap. Les écarts en énergie avec les vallées L et X sont surestimés par rapport aux valeurs de la littérature qui sont, à 300 K,  $\Delta_{\Gamma L} = 0.28$  eV et  $\Delta_{\Gamma X} = 0.48$  eV [63].

Dans le cas des expériences BEEM, les électrons qui entrent dans le semiconducteur ont donc une énergie  $\varepsilon$  supérieure à  $\varepsilon_{\Gamma} = 0.18781$  eV. Afin d'expliquer l'accès des électrons aux trois vallées successives  $\Gamma$ , L et X, on s'intéresse donc à la gamme d'énergie  $\varepsilon \in [0.05 \text{ eV}, 1.00 \text{ eV}]$ .

**Deuxième étape: calculs des énergies propres  $\varepsilon_n(\vec{k})$  et des densités d'états intégrées en  $k_z$**

Avant de calculer les densités d'états électroniques dans GaAs, il est nécessaire de déterminer les énergies propres  $\varepsilon_n(\vec{k})$  sur une grille de points  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin (ZB) bidimensionnelle (2D) de GaAs(001). La méthode utilisée est détaillée dans l'annexe C.2.

A partir des énergies propres définies sur la grille de points  $\vec{k}$ , les densités d'états (DOS ou Density Of States) des électrons dans GaAs intégrées selon la direction  $k_z$  sont déterminées. Ce calcul, basé sur le formalisme des fonctions de Green [77], utilise la relation suivante (dérivée de l'annexe C.2):

$$\rho(\vec{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^R(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_n)^2 + \eta^2} \quad (4.12)$$

avec  $\eta$ , terme imaginaire de l'énergie introduit pour la convergence des fonctions de Green. Ce terme traduit, pour les densités d'états, leur expansion en énergie autour de  $\varepsilon_n$ .

A partir de cette dernière formule, le calcul des densités d'états intégrées selon  $k_z$ , pour chaque énergie  $\varepsilon = \hbar\omega$ , donne:

$$\rho(k_x, k_y, \omega) = 2 \int_0^{2\pi/a_{GaAs}} \frac{dk_z}{2\pi} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}})^2 + \eta^2} \quad (4.13)$$

où  $\varepsilon_{\vec{k}}$  correspondent aux énergies propres des bandes qui nous intéressent.

Dans GaAs, on prend en considération huit bandes d'énergie  $\varepsilon_{\vec{k}}$ , dont les cinquième et sixième sont les premières bandes situées au-dessus du niveau de Fermi du semiconducteur, correspondant à la gamme d'énergie des mesures BEEM. Les précisions sur le calcul intégral sont données dans l'annexe C.2. Ce calcul, dont l'intégration s'effectue selon  $k_z$  ( $k_z = 0 \rightarrow k_z = \frac{2\pi}{a_{GaAs}}$ ), permet d'obtenir un fichier de sortie, pour chaque énergie  $\varepsilon = \hbar\omega$ , contenant les valeurs des densités d'états aux points  $(k_x, k_y)$  intégrées en  $k_z$  de la première zone de Brillouin.

Les paramètres utilisés sont les suivants:

$$\begin{aligned} \eta &= 0.05 \text{ eV} \\ \Delta\varepsilon = \Delta(\hbar\omega) &= 0.05 \text{ eV} \\ \hbar\omega &\in [0.05 \text{ eV}, 1.00 \text{ eV}] \end{aligned}$$

Nous avons choisi des valeurs pour  $\Delta\varepsilon$  (qui correspond au pas en énergie, fixé pour le calcul) et  $\eta$  du même ordre de grandeur que la largeur à mi-hauteur de la distribution en énergie des électrons qui tunnellent depuis la pointe STM vers la surface du métal. Ces valeurs sont aussi du même ordre de grandeur que  $k_B T$  (à 300 K).

### Troisième étape: représentation des DOS sur la zone de Brillouin 2D de GaAs(001)

Il est ainsi possible de représenter les densités d'états disponibles  $\rho(k_x, k_y, \omega)$ , intégrées en  $k_z$ , sur la projection de la première zone de Brillouin bidimensionnelle de GaAs(001), en fonction de l'énergie  $\varepsilon$  des électrons. Les résultats sont reportés sur les figures 45, 46 et 47. Sur chaque figure, le triangle défini par des pointillés rouges délimite la zone de Brillouin bidimensionnelle irréductible. Par symétrie, les densités d'états peuvent être ensuite représentées sur l'ensemble de la première zone de Brillouin.

La répartition des densités d'états sur la projection de la zone de Brillouin sont indiquées par des zones de couleurs différentes, en repérant, à  $\varepsilon$  donnée, les valeurs minimale  $\rho_{\min}$  et maximale  $\rho_{\max}$  des densités d'états électroniques, et en définissant des contours à partir de ces valeurs. Les quatre zones choisies sont  $[\rho_{\min}; \frac{1}{4}\rho_{\max}]$ ;  $[\frac{1}{4}\rho_{\max}; \frac{1}{2}\rho_{\max}]$ ;  $[\frac{1}{2}\rho_{\max}; \frac{3}{4}\rho_{\max}]$ ;  $[\frac{3}{4}\rho_{\max}; \rho_{\max}]$  pour toutes les images des figures 45, 46 et 47. Par conséquent, il faut noter que les couleurs ne délimitent pas les mêmes valeurs de densités d'états, d'une énergie  $\varepsilon$  à l'autre. Toutefois, cela n'est pas important pour nos conclusions, car on ne cherche pas à déterminer la valeur absolue des DOS, mais plutôt la disponibilité d'états électroniques, à une énergie  $\varepsilon$  fixée, pour les électrons provenant de l'or qui entrent dans le semiconducteur.

La figure 45 présente la répartition des densités d'états pour des énergies  $\varepsilon$  comprises entre les énergies de la bande de conduction au point  $\Gamma$  (située à  $E_\Gamma = 0.19$  eV d'après le tableau II) et juste en-dessous du point L (située à  $E_L = 0.56$  eV). On rappelle que les points  $\bar{X}$  et  $\bar{M}$  correspondent, respectivement, aux projetés selon  $[001]_{\text{GaAs}}$  des points L et X de la zone de Brillouin 3D. De même,  $\bar{\Gamma}$  correspond à la projection de la direction  $[\Gamma X]$  parallèle à  $[001]_{\text{GaAs}}$  (cf. figure 43).

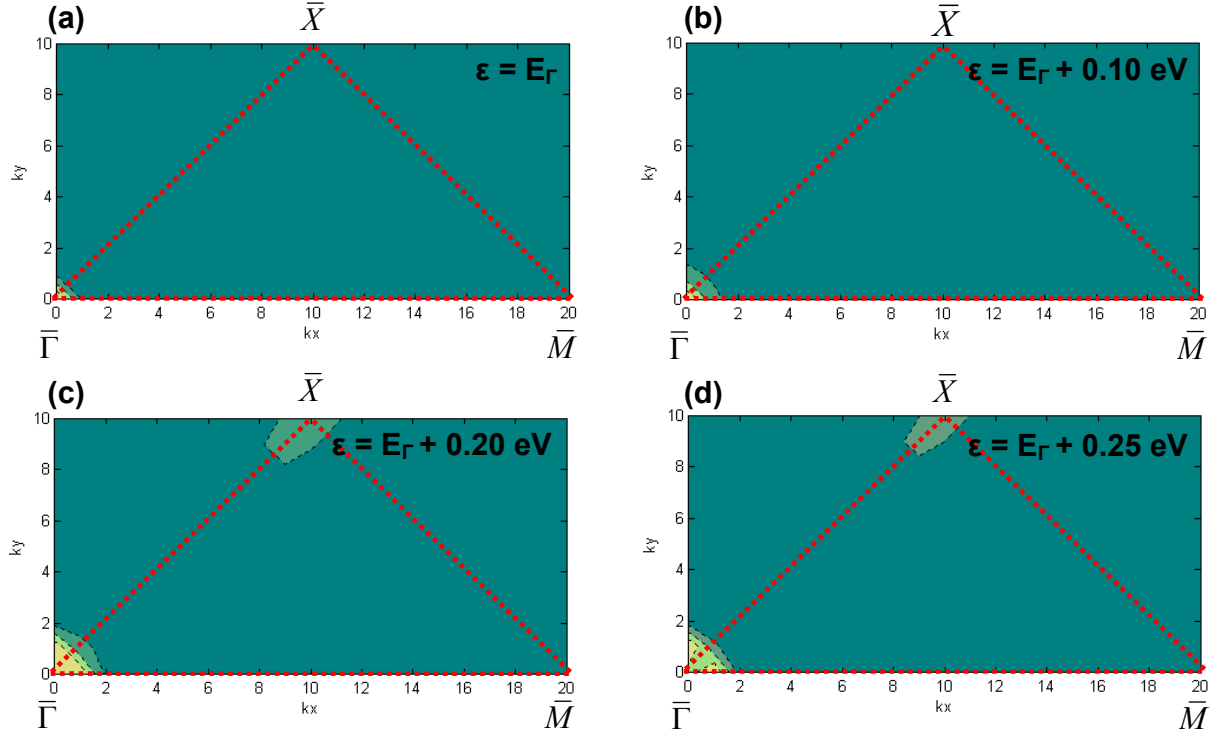


Figure 45: Distribution des densités d'états électroniques aux différentes énergies  $\varepsilon = \hbar\omega$ , sur la zone de Brillouin 2D de GaAs(001). La zone irréductible est délimitée par le triangle  $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$ .

La figure 45(a), correspondant à l'énergie  $\varepsilon = E_\Gamma$ , présente une densité d'états non nulle autour du point  $\bar{\Gamma}$ , qui, au fur et à mesure que l'énergie  $\varepsilon$  augmente (figures 45(b) et (c)), s'étend spatialement dans la zone de Brillouin 2D de GaAs(001). A partir de  $\varepsilon = 0.40$  eV (figures 45(c) et (d)), la présence de densités d'états apparaît à un autre point de la zone de Brillouin,  $\bar{X}$ , associé à la vallée L.

La figure 46 présente la répartition des densités d'états pour des énergies  $\varepsilon = \hbar\omega$  plus élevées, situées entre les énergies de conduction au point L (d'énergie 0.56 eV) et en-dessous du point X (d'énergie 0.84 eV).

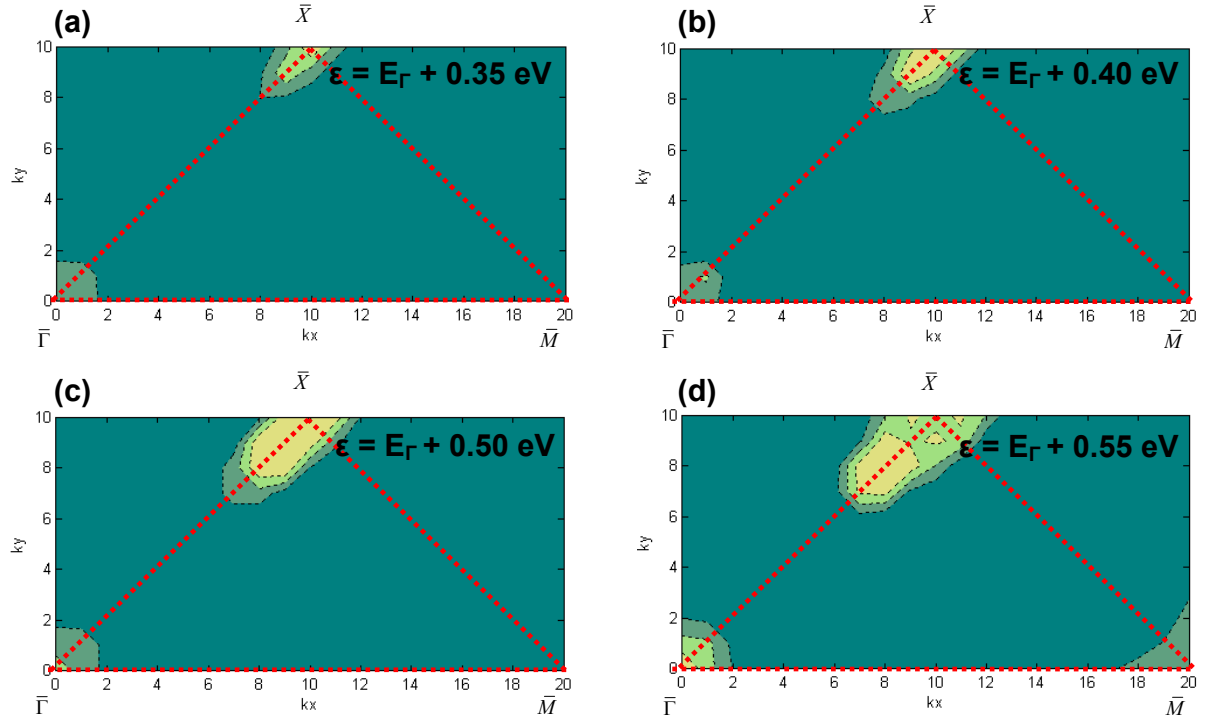


Figure 46: Distribution des densités d'états électroniques aux différentes énergies  $\epsilon$ , sur la zone de Brillouin 2D de GaAs(001).

La contribution des densités d'états autour du point  $\bar{X}$  devient plus importante que celle au point  $\bar{\Gamma}$  quand l'énergie  $\epsilon$  passe de 0.50 eV (figure 45(d)) à 0.55 eV (figure 46(a)). L'expansion dans l'espace réciproque des densités d'états autour du point  $\bar{X}$  avec l'énergie  $\epsilon$  s'effectue de manière plus prononcée selon la direction  $[\bar{\Gamma}\bar{X}]$  (figures 46(a), (b) et (c)). A partir de 0.75 eV (figure 46(d)), la contribution des densités d'états au point  $\bar{\Gamma}$  devient à nouveau importante, ce qui correspond au fait que la vallée X commence à participer aux densités d'états (en effet, on rappelle que le point  $\bar{\Gamma}$  correspond à la projection de la direction  $[\Gamma X]$  selon  $k_z$ ). De même, une zone de densités d'états commence aussi à apparaître au point  $\bar{M}$ , correspondant à la projection d'un autre point X.

Enfin, la figure 47 présente les résultats obtenus pour des énergies  $\epsilon$  supérieures à  $E_X$  (situé à 0.84 eV). La zone de densités d'états autour du point  $\bar{M}$ , mettant en évidence la contribution de la vallée X suivant  $k_x$  (par symétrie, on a la même vallée suivant  $k_y$ ), s'étend progressivement sur la zone de Brillouin 2D de GaAs(001), au fur et à mesure que l'énergie  $\epsilon$  augmente (figures 47(a), (b) et (c)). Un comportement similaire est observé pour les densités d'états autour du point  $\bar{\Gamma}$  (figures 47(c) et (d)).

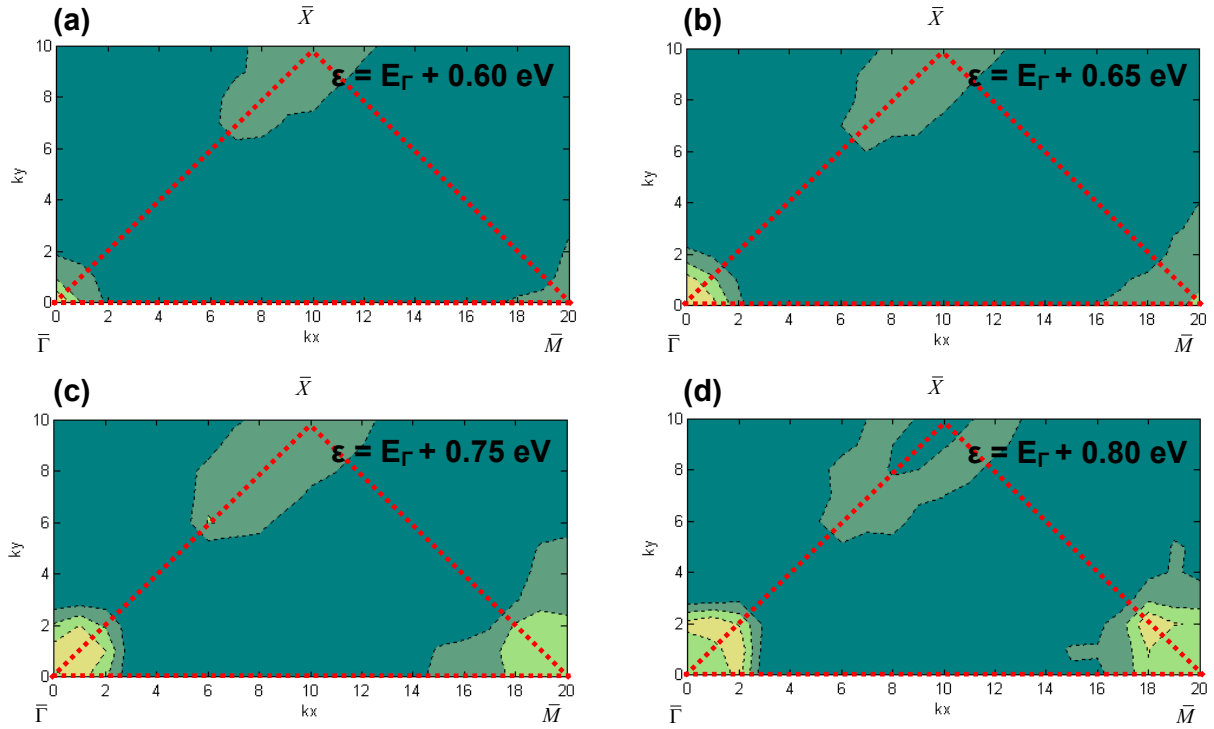


Figure 47: Distribution des densités d'états électroniques aux différentes énergies  $\varepsilon$ , sur la zone de Brillouin bidimensionnelle de GaAs(001).

Par symétrie de la zone définie par le triangle  $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$ , on obtient, aux différentes énergies  $\varepsilon$ , la distribution des densités d'états accessibles aux électrons sur la première zone de Brillouin 2D complète de GaAs(001) (cf. figure 48).

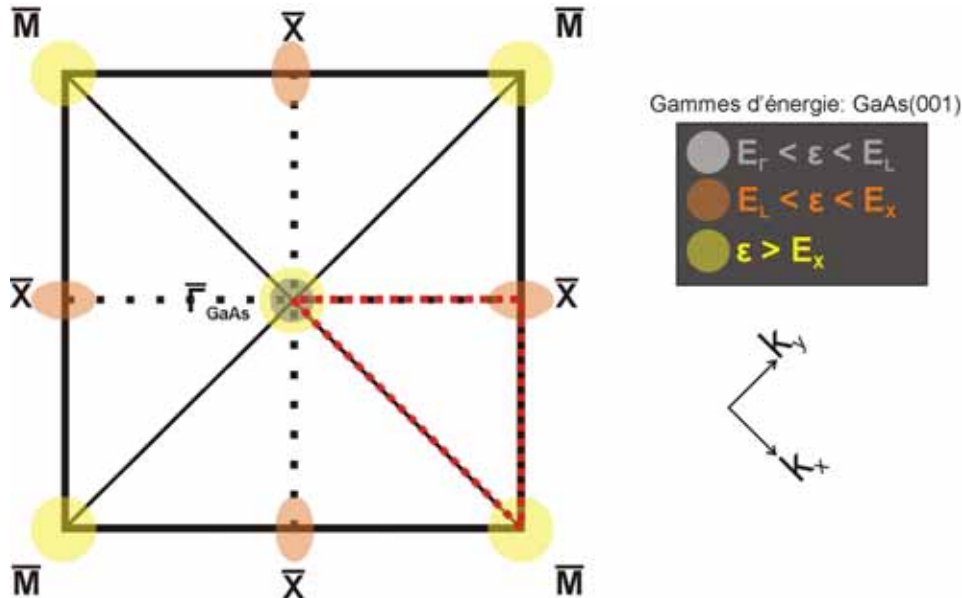


Figure 48: Schéma de la distribution des densités d'états sur la première zone de Brillouin GaAs, en fonction de l'énergie  $\varepsilon$  des électrons, obtenue à partir des calculs précédents et des symétries du système. Les couleurs indiquent les différentes gammes d'énergie correspondantes. Le triangle  $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$  est repéré par des pointillés rouges.

Il est important de rappeler que les calculs sont faits dans l'approximation LDA, les énergies calculées ne correspondent donc pas aux énergies mesurées, comme le montre le tableau II. Pour cette raison, on préfère se référer à l'« ouverture » des trois vallées  $\Gamma$ , L et X et comparer nos résultats théoriques aux données expérimentales en tenant compte de cette considération.

Il faut maintenant s'intéresser à l'influence de la structure de bande du métal Au sur la sélection de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  des électrons arrivant à l'interface Au(110)/GaAs(001), en représentant leur répartition sur la première zone de Brillouin 2D d'Au(110).

### IV.2.3 Rôle du film d'Au dans le transport d'électrons chauds

Tous les programmes de calcul utilisés dans cette partie sont reportés dans l'annexe D.1 du manuscrit.

#### Propagation des électrons dans le métal : calcul à l'équilibre

Les épaisseurs typiques des films métalliques sont ici de 5 nm. Aussi, à partir de quelques couches d'atomes métalliques sous la surface, le transport des électrons dans le métal est principalement influencé par la structure de bande (cf. partie I.4 du manuscrit). L'effet de la pointe STM sur les directions des vecteurs d'onde des électrons est « effacé » par l'action de la structure de bande du métal sur ces vecteurs d'onde, dès les premiers plans atomiques [48]. En décrivant la propagation des électrons dans la couche métallique définie par un potentiel cristallin périodique, on peut réduire l'hamiltonien total du système à l'équilibre (défini par la relation (1.43)) à celui du métal  $\hat{H}_M$ .

Dans l'approche à l'équilibre, nous allons déterminer sur la zone de Brillouin bidimensionnelle d'Au(110) les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  des électrons qui arrivent à l'interface Au(110)/GaAs(001), afin de superposer ensuite les zones de Brillouin d'Au et de GaAs.

Le courant participant majoritairement à la propagation des électrons depuis la surface Au(110) à l'interface Au/GaAs est dirigé selon  $[110]_{\text{Au}}$ . La densité de courant  $\vec{J}_{\vec{k}}$  est reliée à la vitesse de groupe des électrons  $\vec{v}_{\vec{k}}$  de vecteur  $\vec{k}$  par la relation suivante:

$$\vec{J}_{\vec{k}} = ne \vec{v}_{\vec{k}}$$

avec  $n$  la densité de charges électronique.

$\vec{v}_{\vec{k}}$  étant reliée au gradient de l'énergie par rapport à  $\vec{k}$  :

$$\vec{J}_{\vec{k}} = \frac{en}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad (4.14)$$

A partir de la surface iso-énergie d'Au, il est donc possible de repérer les points dans l'espace des  $\vec{k}$  tels que le gradient de l'énergie (normale à la surface iso-énergie) soit parallèle à la direction  $[110]_{\text{Au}}$ . De plus, les contributions en ces points seront d'autant plus



importantes que le produit des courbures de la surface  $\frac{\delta E^2}{\delta k_1 \delta k_2}$  (terme proportionnel à une masse effective) est faible.

### Calcul des surfaces iso-énergie d'Au: approche par la méthode des liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes (tight-binding approach) proposée par Slater et Koster [46,78] permet de décrire les fonctions d'onde associées aux électrons par des fonctions d'onde atomiques localisées. En considérant un système défini par N sites, l'hamiltonien  $\hat{H}_M$  s'écrit alors:

$$\hat{H}_M = \frac{1}{N} \sum_{i,m} \varepsilon_{im} \hat{n}_{im} + \frac{1}{N} \sum_{ij,mn} T_{ij,mn} \hat{c}_{im}^\dagger \hat{c}_{jn} \quad (4.15)$$

avec les indices (i,j) correspondant aux sites atomiques et les indices (m,n) correspondant aux orbitales atomiques.

En écrivant l'hamiltonien  $\hat{H}_M$  comme la somme de deux termes « on site » et « off site », correspondants, respectivement, aux recouvrements des orbitales atomiques sur un même site et entre sites différents, la relation devient :

$$\hat{H}_M = \hat{H}_M^{on\ site} + \hat{H}_M^{off\ site} \quad (4.16)$$

avec  $\hat{H}_M^{on\ site} = \frac{1}{N} \sum_{i,m} \varepsilon_m \hat{c}_{im}^\dagger \hat{c}_{im}$  et  $\hat{H}_M^{off\ site} = \frac{1}{N} \sum_{ij,mn} T_{ij,mn} \hat{c}_{im}^\dagger \hat{c}_{jn}$

Les paramètres  $T_{ij,mn}$  sont obtenus à partir des paramètres de Koster, tabulés pour tous les cristaux élémentaires, ceux de l'or provenant de la référence [79]. Les paramètres de Koster sont cependant définis dans l'espace réciproque, et il est donc nécessaire d'écrire la transformée de Fourier de la relation précédente. Comme les épaisseurs de nos films d'or sont de 5 nm, on peut considérer que l'épaisseur est suffisamment importante pour calculer la transformée de Fourier aussi suivant la direction z normale aux interfaces (ici [110]<sub>Au</sub>).

En utilisant les transformées de Fourier des opérateurs:

$$\hat{c}_{im}^\dagger = \sum_{k'} \hat{c}_{k'm}^\dagger e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i}$$

$$\hat{c}_{jn} = \sum_k \hat{c}_{kn} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}$$

La transformée de Fourier du premier terme de l'hamiltonien  $\hat{H}_M$  devient:

$$\hat{H}_M^{on\ site} = \frac{1}{N} \sum_{i,m} \sum_{k,k'} \varepsilon_m \hat{c}_{k'm}^\dagger \hat{c}_{km} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i} \quad (4.17)$$

La condition  $\frac{1}{N} \sum_i e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i} = \delta_{kk'}$ , permet de simplifier l'expression (4.17):

$$\hat{H}_M^{on site} = \sum_{k,m} \varepsilon_m \hat{c}_{km}^\dagger \hat{c}_{km} \quad (4.18)$$

L'expression du second terme de l'hamiltonien  $\hat{H}_M$  s'écrit:

$$\hat{H}_M^{off site} = \frac{1}{N} \sum_{ij,mn} T_{ij,mn} \sum_{k,k'} \hat{c}_{k'm}^\dagger \hat{c}_{kn} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \quad (4.19)$$

En utilisant le changement de variable (i,j) par (i, i-j), l'expression (4.19) devient:

$$\begin{aligned} \hat{H}_M^{off site} &= \sum_{i-j,mn} T_{i-j,mn} \sum_{k,k'} \hat{c}_{k'm}^\dagger \hat{c}_{kn} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{i-j})} \frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \\ \text{soit: } \hat{H}_M^{off site} &= \sum_{l,mn} T_{l,mn} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \sum_k \hat{c}_{km}^\dagger \hat{c}_{kn} \end{aligned} \quad (4.20)$$

En notant  $\varepsilon_k^{mn} = \sum_l T_{l,mn} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$  les paramètres de Koster, l'expression précédente devient:

$$\hat{H}_M^{off site} = \sum_{k,mn} \varepsilon_k^{mn} \hat{c}_{km}^\dagger \hat{c}_{kn} \quad (4.21)$$

A partir des expressions (4.18) et (4.21), l'hamiltonien total s'écrit, après transformée de Fourier des opérateurs:

$$\hat{H}_M = \sum_{k,mn} \varepsilon_k^{mn} \hat{c}_{km}^\dagger \hat{c}_{kn} \quad (4.22)$$

où m, n = 1, 2, ..., 9.

Les paramètres de Slater  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_k^{mn}$  tabulées pour l'Au dans [79] sont définis dans la base d'orbitales atomiques associées aux niveaux d'énergie 5d, 6s et 6p d'Au  $\{s, x, y, z, xy, xz, z^2 - r^2, x^2 - y^2\}$ , avec les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  notées par x, y, et z, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  notées par xy, xz,  $z^2 - r^2$  et  $x^2 - y^2$ , respectivement. La matrice (9\*9) de l'espace orbital correspondant à cet hamiltonien est ensuite diagonalisée pour chaque  $\vec{k}$  fixé, de sorte à obtenir les neuf bandes de dispersion  $E_i(\vec{k})$  associées, avec i = 1, 2, ..., 9.

#### IV.2.4 Sélection des vecteurs d'onde $\vec{k}$ dans l'Au(110)

La figure 49 présente la projection de la zone de Brillouin 3D de l'or selon  $[110]_{Au}$ , ainsi que la base du réseau CFC utilisée par la suite.

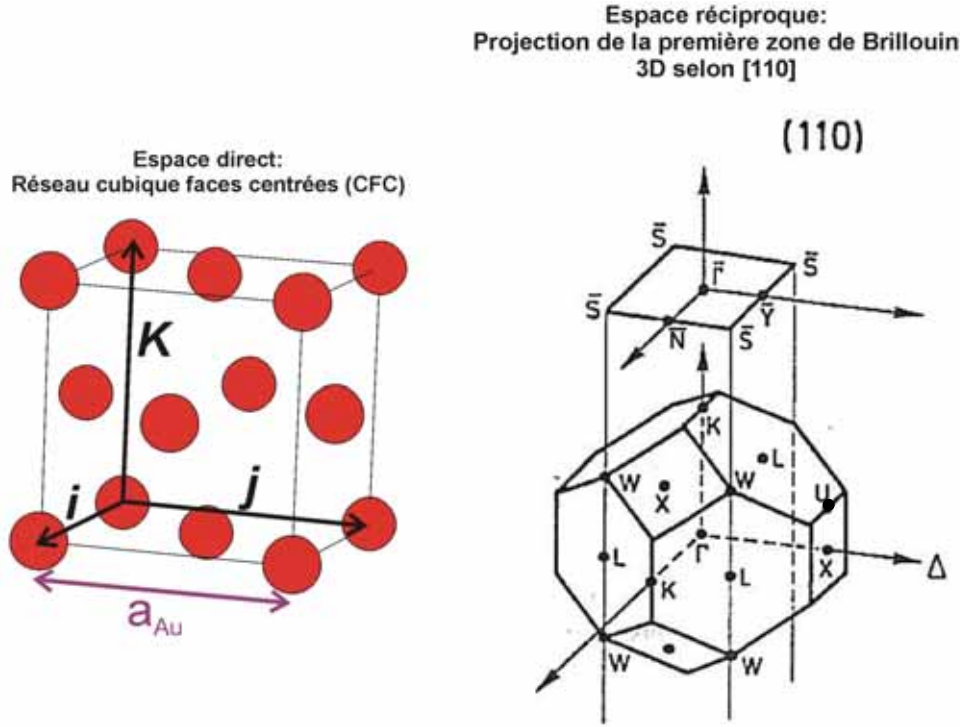


Figure 49: réseau CFC d'Au dans l'espace réel (à gauche) et projection de la zone de Brillouin 3D d'Au selon la direction [110].

Dans le cas du réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) définissant le monocristal d'Au, le calcul de recouvrement entre les différentes orbitales atomiques de symétries différentes entre deux sites différents est limité aux sites correspondant aux premiers et seconds voisins, c'est-à-dire:

$$\hat{H}_M^{off\ site} \approx \hat{H}_M^{first\ neighbours} + \hat{H}_M^{second\ neighbours}$$

Les positions des douze premiers voisins  $j$  d'Au par rapport à un atome  $i$  situé à l'origine sont:

$$\pm \frac{1}{2}(1,1,0), \pm \frac{1}{2}(1,\bar{1},0), \pm \frac{1}{2}(1,0,1), \pm \frac{1}{2}(\bar{1},0,1), \pm \frac{1}{2}(0,1,1), \pm \frac{1}{2}(0,\bar{1},1)$$

Les positions des six seconds voisins  $j$  sont:

$$\pm(1,0,0), \pm(0,1,0) \text{ et } \pm(0,0,1)$$

Le recouvrement entre les différentes orbitales atomiques localisées sur les sites  $i$  et  $j$  est calculé dans l'espace réciproque, en tenant compte des symétries différentes de ces orbitales. Ce calcul permet d'écrire une matrice dans l'espace orbital ( $9 \times 9$ ), dont la diagonalisation à  $\vec{k}$  fixé permet de décrire les neuf bandes de dispersion associées à la structure de bande d'Au. Il est important de noter que les énergies reportées dans la matrice sont exprimées en eV, en utilisant la conversion suivante pour les paramètres de Slater exprimés en Rydberg dans la référence [79]:  $1 \text{ Ry} = 0.5 \text{ Ha} = 13.557 \text{ eV}$ .

### Détermination de la structure de bande d'Au

Afin de vérifier l'exactitude de nos calculs, il est possible de comparer les énergies des neuf bandes de dispersion à celles tabulées dans la référence [79]. Les valeurs obtenues aux points de haute symétrie du réseau réciproque sont en accord avec les valeurs tabulées.

Puis, il faut déterminer les bandes d'énergie qui jouent un rôle sur le transport d'électrons chauds dans les expériences BEEM, en repérant leurs positions relatives par rapport au niveau de Fermi d'Au, situé à une énergie de  $E_F = 7.32$  eV. La figure 50 présente l'évolution des bandes de dispersion dans la gamme d'énergie concernée, pour  $k_z$  allant de  $0 \rightarrow 2\pi/a_{Au}$ , associées aux orbitales  $d$  d'Au. En considérant le transport d'électrons chauds d'énergie  $E$  telle que  $E_F < E < E_F + 2$  eV, la figure montre clairement qu'une seule bande d'Au va influencer le transport d'électrons dans cette gamme d'énergie (il s'agit de la sixième bande). Des courbes similaires dans les autres directions de l'espace  $\vec{k}$  confirment ce résultat.

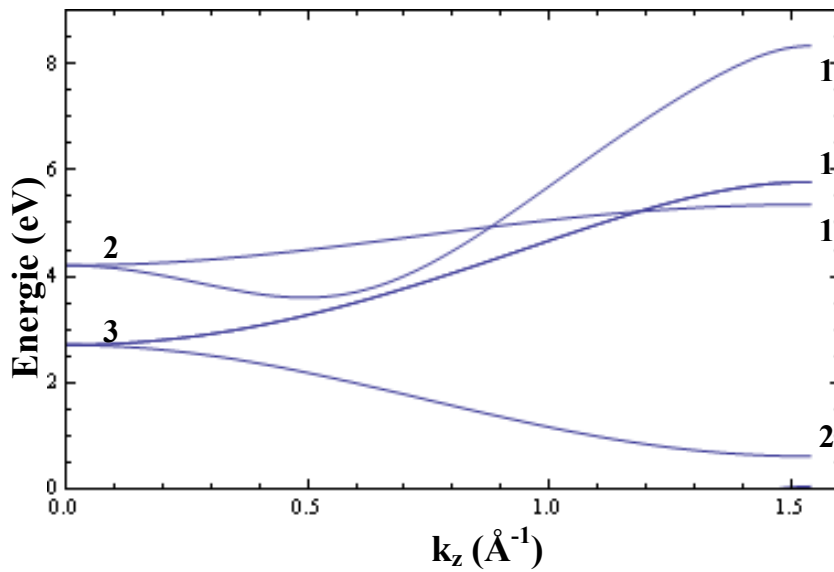


Figure 50: Courbes de dispersion d'Au correspondant aux bandes d'énergie 2-6, selon la direction  $k_z$  allant de  $0 \rightarrow 2\pi/a_{Au}$ . Le niveau de Fermi de l'or est situé à  $E_F = 7.32$  eV. Les dégénérescences des bandes sont indiquées aux points  $\Gamma$  ( $k_z = 0$ ) et  $X$  ( $k_z = 2\pi/a_{Au}$ ).

### Surfaces iso-énergie d'Au

A partir de ces résultats, il s'agit donc maintenant de représenter les surfaces iso-énergie d'Au, reliées à la bande de dispersion  $E_6(k_x, k_y, k_z)$  pour la gamme d'énergie des expériences BEEM.

Les électrons contribuant principalement au signal BEEM ont une vitesse de groupe perpendiculaire au film Au(110), c'est-à-dire selon  $[110]_{Au}$  (cf. partie I.4.3 du manuscrit). Il s'agit alors de repérer les points  $\vec{k}$  des surfaces iso-énergie d'Au d'énergie  $E > E_F$ , tels que la normale à la surface en ces points (correspondant à la direction de la vitesse de groupe des électrons) soit parallèle à  $[110]_{Au}$ , avec le produit  $\frac{\delta E^2}{\delta k_1 \delta k_2}$  le plus faible possible. Pour cela, les différentes surfaces iso-énergie d'Au sont tracées dans l'espace  $\vec{k}$ .

La représentation 3D de ces surfaces iso-énergie n'étant pas facile à exploiter directement, des coupes bidimensionnelles de ces surfaces selon des plans de haute symétrie de la zone de Brillouin du réseau CFC sont réalisées. La figure 51 présente les surfaces iso-énergie d'Au suivant les plans  $\Gamma X_3 LK$  et  $\Gamma X_1 KX_2$ . Ces plans de coupe sont indiqués sur la zone de Brillouin 3D d'Au(110) par des traits pointillés rouges.  $\Gamma X_1$  correspond à la direction  $[100]_{Au}$ ,  $\Gamma X_2$  à la direction  $[010]_{Au}$ ,  $\Gamma X_3$  à la direction  $[001]_{Au}$ ,  $\Gamma K$  à la direction  $[110]_{Au}$ . Les flèches orange indiquent la courbe iso-énergie frontière entre  $E < E_F$  (zones bleues sombres sur la figure 51) et  $E > E_F$  (zones bleues claires).

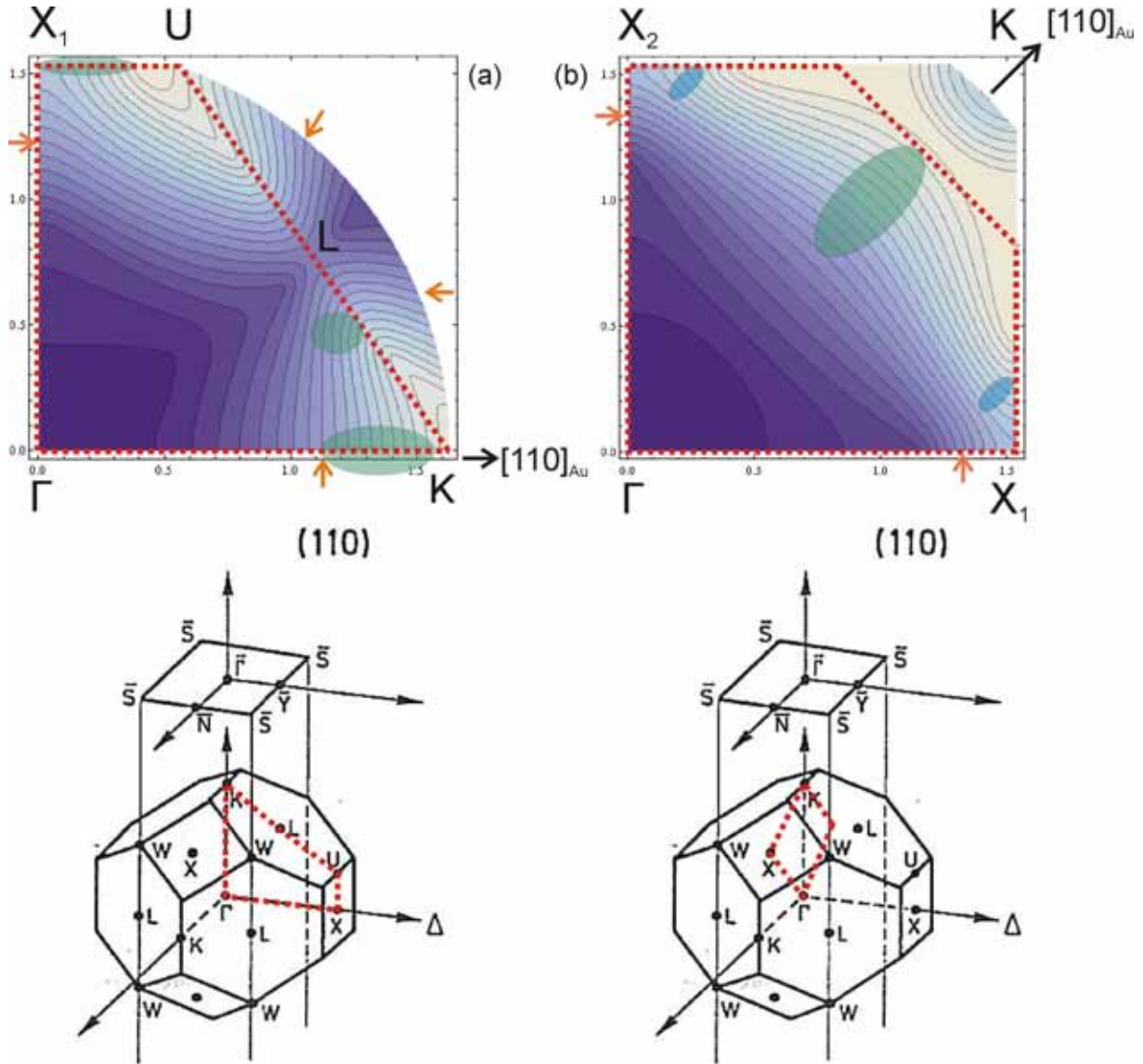


Figure 51: Représentation en coupe des surfaces iso-énergie d'Au, selon les plans (a)  $\Gamma X_1 LK$  et (b)  $\Gamma X_1 KX_2$ . Les flèches orange indiquent la courbe iso-énergie séparant les courbes iso-énergie  $E < E_F$  et  $E > E_F$ . Les écarts en énergie entre les courbes sont (a)  $\Delta E = 0.34$  eV et (b)  $\Delta E = 0.35$  eV. Les traits en pointillés délimitent la première zone de Brillouin d'Au. Les zones colorées sur les deux figures indiquent les points  $\vec{k}$  où la normale aux courbes iso-énergie  $E > E_F$  est parallèle à  $[110]_{Au}$ .

Les points  $\vec{k}$  qui contribuent majoritairement au courant d'électrons se propageant selon la direction  $[110]_{\text{Au}}$  sont indiqués globalement par les ellipses colorées sur les figures 51(a) et 51(b). Selon ces plans, l'expansion spatiale de ces zones peut être déterminée. Afin de connaître leur expansion spatiale dans les directions perpendiculaires aux plans représentés ici, d'autres projections des surfaces iso-énergie d'Au ont été réalisées (elles ne sont pas représentées ici).

Ensuite, ces zones sont projetées sur la zone de Brillouin bidimensionnelle d'Au(110) (cf. figure 49), en fonction de l'énergie  $E$  des électrons (cf. figure 52). Les points  $\bar{N}$  et  $\bar{Y}$  indiqués sur la figure 52 sont les projetés orthogonaux respectifs de X et L définis dans la première zone de Brillouin 3D d'Au; le point  $\bar{\Gamma}$  est le projeté de la direction  $[110]_{\text{Au}}$ , le point  $\bar{S}$  est le projeté du segment LW.

Il est important de noter ici que seules les zones présentant une vitesse de groupe pour les électrons strictement parallèle à la direction  $[110]_{\text{Au}}$  sont considérées. En effet, en étudiant les surfaces iso-énergie sur les projections de la figure 51, les normales à ces surfaces restent relativement proches de la direction  $[110]_{\text{Au}}$ . En considérant les vecteurs  $\vec{k}$  ayant une direction proche de  $[110]_{\text{Au}}$ , il serait possible, sur la figure 52, d'élargir les zones situées sur les lignes  $(\bar{\Gamma}\bar{N})$  et  $(\bar{\Gamma}\bar{Y})$  jusqu'au point  $\bar{\Gamma}$ .

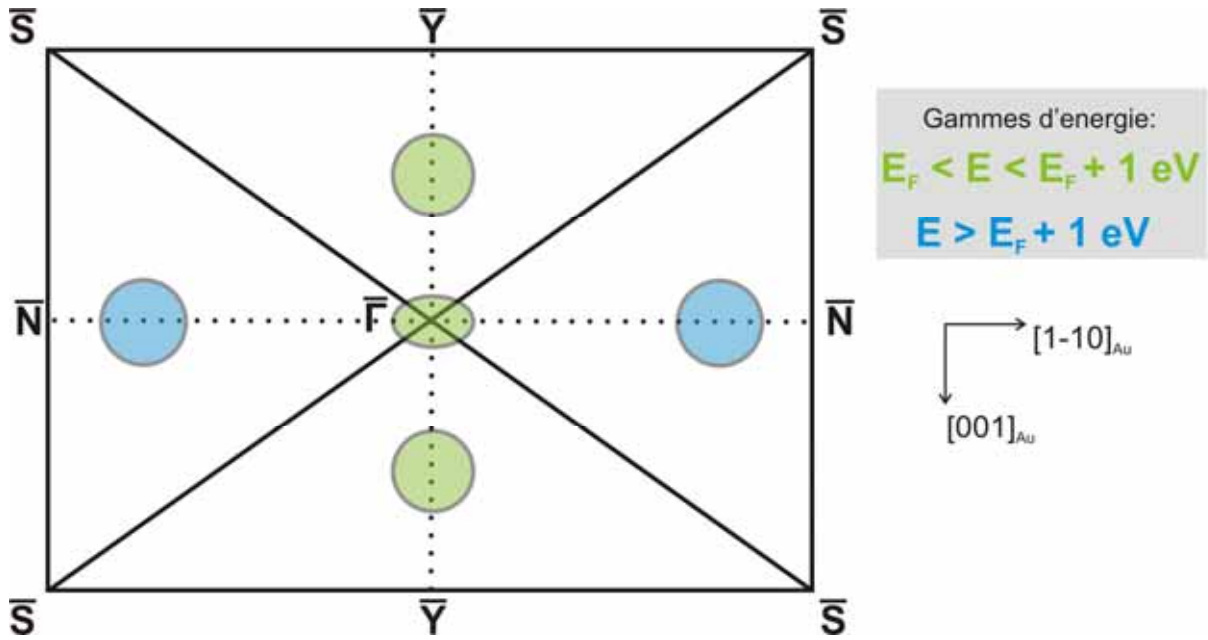


Figure 52: Zone de Brillouin bidimensionnelle d'Au(110). Les zones colorées indiquent, en fonction de l'énergie  $E$  des électrons, la projection des vecteurs  $\vec{k}$  participant majoritairement au courant d'électrons sur la projection Au(110). Certains points apparaissent dès le niveau de Fermi de l'or ( $E = E_F$ ). Des contributions supplémentaires apparaissent pour  $E > E_F + 1 \text{ eV}$ .

### IV.3 Transport d'électrons chauds à l'interface Au(110)/GaAs(001)

Les résultats obtenus ici permettent de connaître les vecteurs  $\vec{k}$  des électrons se propageant dans le film d'Au avec une vitesse de groupe parallèle à  $[110]_{\text{Au}}$ , sélectionnés par la structure de bande de l'or. Il s'agit maintenant de déterminer si ces électrons arrivant à l'interface Au(110)/GaAs(001) peuvent accéder à des densités d'états disponibles dans le semiconducteur.

En considérant la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde à l'interface, il est possible de projeter la zone de Brillouin d'Au(110) (cf. figure 52) sur celle de GaAs(001) (cf. figure 48). La superposition des deux zones de Brillouin d'Au(110) et GaAs(001) est donnée par la figure 53, en faisant correspondre les points  $\bar{\Gamma}_{\text{Au}}$  et  $\bar{\Gamma}_{\text{GaAs}}$  correspondant respectivement aux projections des directions  $[110]_{\text{Au}}$  et  $[001]_{\text{GaAs}}$ .

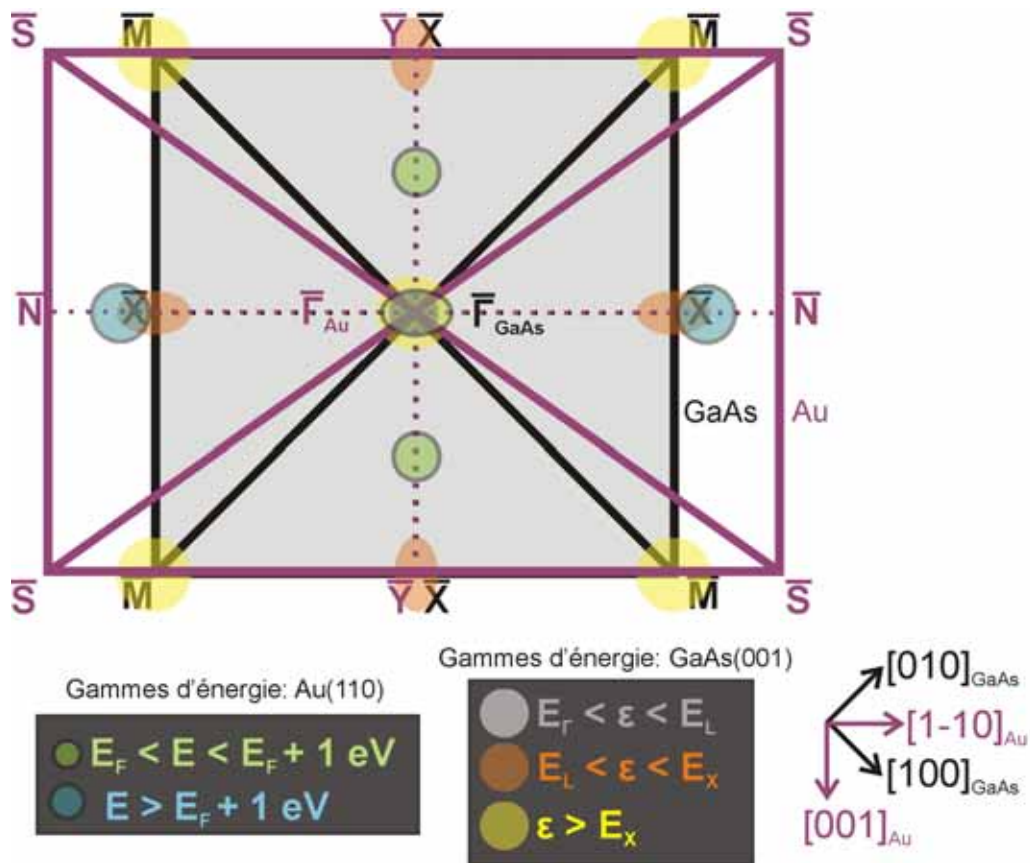


Figure 53: Superposition des zones de Brillouin 2D d'Au(110) et de GaAs(001). Les densités d'états dans GaAs(001) et les zones des points  $\vec{k}$  des électrons autorisés dans Au(110) sont indiquées par les mêmes disques que pour les figures 48 et 52, en rappelant ici les gammes d'énergie correspondant à ces zones.

Sur cette figure ont été reportées à la fois les densités d'états disponibles dans GaAs(001) (cf. figure 48) et les zones correspondant aux vecteurs  $\vec{k}$  sélectionnés par la structure de bande d'Au(110) (cf. figure 52), en fonction de l'énergie des électrons ( $E$  ou  $\epsilon$  étant relatives à une origine des énergies différente). A partir de cette superposition, il est possible



d'apporter de nouveaux éléments aux résultats expérimentaux. Mais avant tout, deux points importants sont à noter ici:

(i) Tout d'abord, il est important de se rappeler qu'on ne connaît pas le coefficient de transmission  $T(E, \vec{k})$  à l'interface Au(110)/GaAs(001). Les résultats discutés ici sont donc d'ordre qualitatif.

(ii) De plus, comme le montre la figure 53 et les relations d'épitaxie de la croissance du système Au(110)/GaAs(001) (partie III.1 du manuscrit), la zone de Brillouin 2D d'Au(110) est incommensurable avec celle de GaAs(001) selon la direction  $[1-10]_{\text{Au}}$ . Au contraire, pour la direction orthogonale  $[001]_{\text{Au}}$ , la superposition des deux zones de Brillouin est quasi-parfaite, avec la superposition des points  $\bar{X}$  (GaAs) et  $\bar{Y}$  (Au).

Malgré ces remarques, des résultats importants sont mis en évidence:

1) En étudiant la figure 53, les électrons situés sur  $\bar{\Gamma}_{\text{Au}}$  peuvent directement accéder aux densités d'états situées au point  $\bar{\Gamma}_{\text{GaAs}}$ , qui correspond à la projection de  $[\Gamma X]_{\text{GaAs}}$ . Ce premier résultat explique que les électrons de vecteurs  $\vec{k}$  sélectionnés par la structure de bande d'Au(110) peuvent accéder aux densités d'états de GaAs(001) correspondant aux vallées  $\Gamma$  et  $X$ .

2) Les densités d'états correspondant aux autres vallées  $X$  de GaAs (situées aux quatre coins de la zone de Brillouin) ne se superposent pas aux vecteurs  $\vec{k}$  possibles pour les électrons dans l'Au.

3) A l'intérieur de la première zone de Brillouin de GaAs(001), les densités d'états associées à la vallée  $L$  (point  $\bar{X}$ ) n'admettent aucun électron de l'or ayant un vecteur  $\vec{k}$  adéquat. Cependant, l'incommensurabilité des zones de Brillouin Au(110) et GaAs(001) selon  $[1-10]_{\text{Au}}$  peut permettre de superposer les zones de Brillouin de GaAs voisines de sorte à « recouvrir » la première zone de Brillouin de l'or. Dans ce cas, des électrons de vecteurs  $\vec{k}$  situés sur le circuit  $[\bar{\Gamma}\bar{N}]_{\text{Au}}$  peuvent accéder aux densités d'états de la vallée  $L$ . Cette superposition est indiquée sur la figure 53 par le recouvrement entre les disques rouge et bleu selon  $[\bar{\Gamma}\bar{N}]_{\text{Au}}$ .

Ce dernier résultat est fondamental pour l'interprétation des spectres expérimentaux observés. En effet, alors que dans le cadre du modèle « à électrons libres » [38], l'accès expérimental à la vallée  $L$  de GaAs est justifié en considérant la non-conservation de la composante  $k_{xy}$  à l'interface Au/GaAs(001), ici une toute autre interprétation est considérée: les électrons se propageant dans un potentiel cristallin périodique, la structure de bande d'Au(110) doit être prise en compte. Elle privilégie certaines directions de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  pour les électrons qui arrivent à l'interface Au(110)/GaAs(001). La projection de la zone de Brillouin d'Au(110) sur celle de GaAs(001) révèle alors la possibilité pour des électrons de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  ayant une certaine composante parallèle  $k_{xy}$  d'accéder à la vallée  $L$  de GaAs(001), tout en considérant la conservation de  $k_{xy}$  lors de la transmission à l'interface, hypothèse justifiée pour ce système épitaxié.





# **Chapitre V. Contact Schottky Fe/GaAs(001)**

Le premier système Schottky Au/GaAs(001) étudié par BEEM a d'abord permis de valider le montage expérimental. De plus, les résultats de spectroscopie locale ont mis en évidence l'accès des électrons chauds aux différentes vallées de la bande de conduction de GaAs(001). Une approche théorique a permis de rendre compte de ces résultats en considérant les structures de bande du métal et du semiconducteur.

Afin de confirmer l'importance des structures de bande du métal et du semiconducteur comme présenté pour le système Au/GaAs(001), on s'intéresse ici à un autre système Schottky modèle: Fe/GaAs(001). Ce système, présentant une couche métallique cubique centrée et une épitaxie « cube sur cube » sur GaAs(001), devrait a priori conduire à une signature spectroscopique BEEM différente du système Au(110)/GaAs(001), nous permettant ainsi de confirmer la validité de notre approche théorique.

Avant de présenter les résultats obtenus par BEEM et de les comparer au système Au/GaAs(001), une synthèse des travaux antérieurs réalisés au laboratoire concernant les propriétés physico-chimiques et électriques de ce système est présentée.

## V.1 Propriétés structurales de Fe/GaAs(001)

Dans le domaine de l'électronique de spin, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du système Fe/GaAs(001), permettant de considérer ce système comme modèle. Un article de revue [80] synthétise tous les résultats obtenus depuis 25 ans sur ce système. Dans cette partie, nous présentons rapidement les résultats obtenus précédemment au laboratoire sur les propriétés physico-chimiques du contact Schottky Fe/GaAs(001) [50,81].

### V.1.1 Croissance épitaxiale: contrôle par RHEED

Les matériaux utilisés ici ont des structures cubiques: la figure 54 présente les réseaux cristallins suivants: la structure zinc-blende de GaAs, avec un paramètre de maille  $a_{\text{GaAs}} = 0.565 \text{ nm}$ , ainsi que la structure cubique centrée de Fe (appelée phase  $\alpha$ , présente jusqu'à  $906^\circ\text{C}$ ), avec un paramètre de maille  $a_{\text{Fe}} = 0.287 \text{ nm}$ .

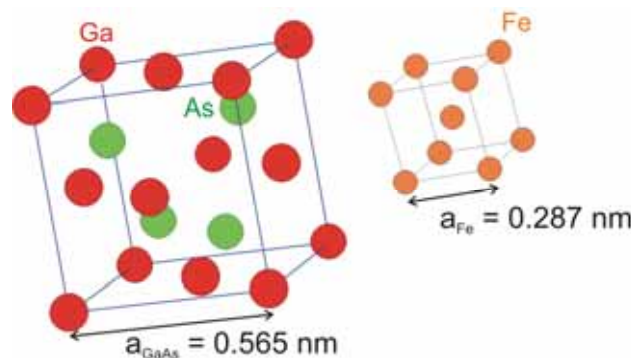


Figure 54: Schéma des réseaux cristallins de GaAs et de Fe.

La croissance épitaxiale du système Fe/GaAs a été étudiée par différents groupes [50,82]. De manière similaire à la croissance Au/GaAs(001) décrite dans la partie III.1 du rapport, la croissance Fe/GaAs(001) réalisée au laboratoire s'effectue dans une enceinte MBE sous ultravide. Après désoxydation du substrat commercial GaAs(001) à  $630^\circ\text{C}$  sous flux

d'arsenic, une couche tampon GaAs(001) de 1.5  $\mu\text{m}$  dopée Si est épitaxiée, la surface du substrat présentant une reconstruction de surface riche As, notée As(2\*4)-GaAs(001) (cf. partie III.1 du manuscrit).

Ensuite, le dépôt du film ultramince de fer est réalisé par évaporation des atomes de Fe depuis une cellule de Knudsen, le substrat étant maintenu à température ambiante, dans une chambre voisine à la chambre de dépôt du semiconducteur III-V. La vitesse de dépôt est calibrée préalablement par une microbalance à quartz en position de l'échantillon.

Pour les mesures BEEM, le protocole de dépôt de fer dans l'enceinte STM est identique, mais réalisé sur des surfaces GaAs(001)-As(2\*4) obtenues par désencapsulation (cf. partie II.3 du manuscrit).

Les croissances de la couche tampon GaAs(001) reconstruite en surface As(2\*4) et du film ultramince de Fe sont contrôlées in situ par RHEED. La figure 55 présente les clichés expérimentaux avant et après le dépôt du film de 5 nm de fer, pour un faisceau d'électrons aligné avec les directions principales du monocristal de GaAs ( $[1-10]_{\text{GaAs}}$ ,  $[110]_{\text{GaAs}}$ ,  $[100]_{\text{GaAs}}$  et  $[010]_{\text{GaAs}}$ ).

Les clichés obtenus pour la surface du substrat reconstruite (clichés de gauche sur la figure 55) sont similaires à ceux obtenus pour la croissance Au/GaAs(001). Ces clichés permettent de repérer les directions  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$  du substrat.

Après dépôt du film de 5 nm de fer, le contrôle par RHEED permet d'apporter des informations sur la qualité cristalline: tout d'abord, en alignant le faisceau d'électrons selon les directions  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$  (repérées avant le dépôt du film de fer), les clichés RHEED correspondants (clichés à droite) présentent des raies de diffraction séparées d'une distance  $a^*$ , identique pour les deux directions. Cette observation permet d'identifier la croissance d'une face carrée du Fe, soit la face (001). Les clichés obtenus pour un faisceau d'électrons décalé d'un angle de  $45^\circ$  par rapport aux directions précédentes (soit les directions  $[100]_{\text{GaAs}}$  et  $[010]_{\text{GaAs}}$ ) sont en accord avec les observations précédentes: en effet, selon ces directions, la distance entre les raies a diminué d'un facteur  $\sqrt{2}$ . Il s'agit donc bien des clichés correspondant aux directions respectives  $[100]_{\text{Fe}}$  et  $[010]_{\text{Fe}}$ . On en déduit une croissance épitaxiale « cube sur cube » de Fe(001)/GaAs(001) [83], avec la relation d'épitaxie suivante:

$$\text{Fe(001)[100]//GaAs(001)[100]} \text{ avec un désaccord de maille de } -1.4 \% \quad (5.1)$$

De plus, la distance entre les raies mesurée pour les directions du faisceau d'électrons aligné selon  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  et  $[110]_{\text{GaAs}}$  après le dépôt du film est égale à la distance  $a^*$  mesurée pour les clichés du substrat, pour les mêmes directions du faisceau. Ceci confirme la croissance de Fe(001)/GaAs(001), avec quatre mailles de Fe recouvrant une maille de GaAs (en volume). Le désaccord de maille est très faible: -1.4 % dans les deux directions du plan ( $[100]_{\text{Fe}}$  et  $[010]_{\text{Fe}}$ ).

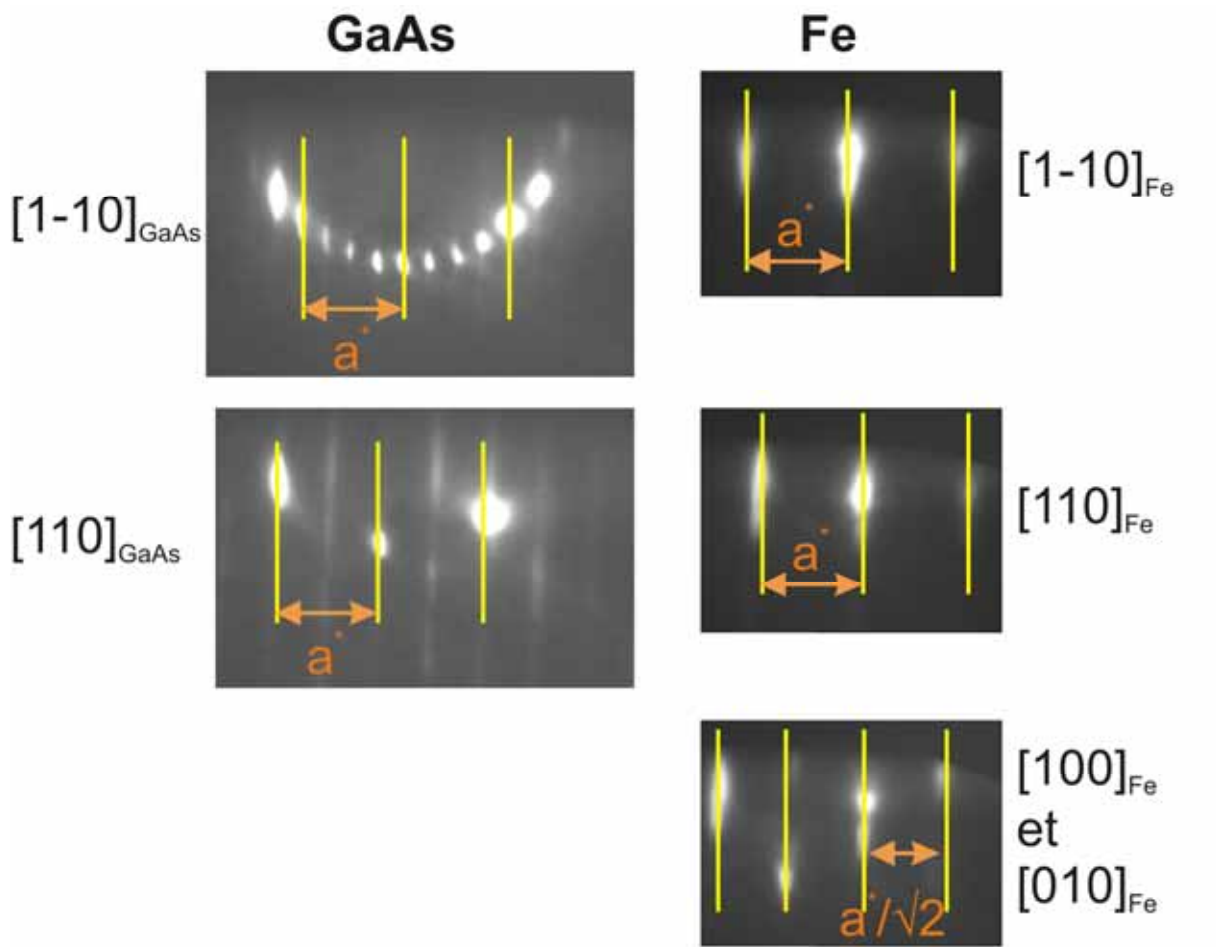


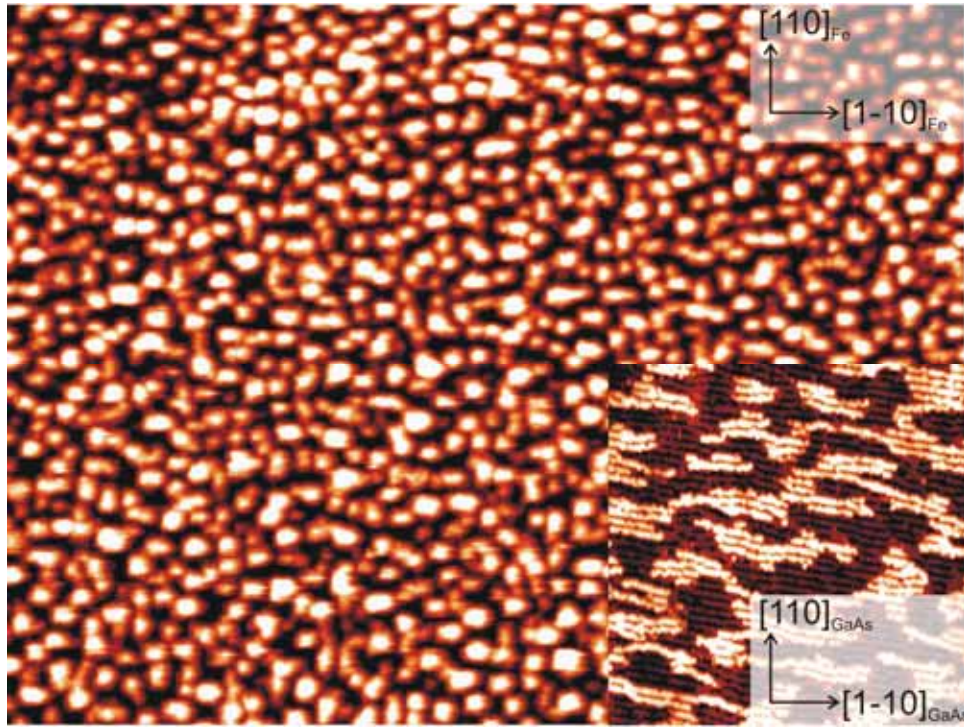
Figure 55: Clichés RHEED obtenus avant (à gauche) et après (à droite) le dépôt de 5 nm du film de Fe sur GaAs(001). La direction du faisceau d'électrons est indiquée pour chaque cliché. Relation d'épitaxie « cube sur cube »:  $\text{Fe}(001)[100]//\text{GaAs}(001)[100]$ .

Par ailleurs, les raies de diffraction observées pour Fe(001) (clichés de droite) sont plus courtes et plus larges que celles observées pour GaAs(001)-As(2\*4): le film de Fe déposé ici a une épaisseur de 5 nm (soit 35 monocouches de Fe(001)), et présente une certaine rugosité. Cependant, les clichés RHEED correspondant à des dépôts plus faibles (entre 0.7 et 2.9 nm, soit entre 5 et 20 monocouches de Fe(001)) présentent des raies de diffraction allongées et fines [50], typiques d'une rugosité de surface assez faible dans cette gamme d'épaisseurs de film.

Ainsi, le contrôle de la croissance par RHEED permet à la fois de confirmer la croissance épitaxiale des systèmes Fe(001)/GaAs(001) réalisés au laboratoire, avec une rugosité de surface pour les films de fer relativement faible pour des épaisseurs de films inférieures à 3 nm.

### V.1.2 Morphologie de surface: STM

La figure 56 présente, à grande échelle, la topographie de surface observée par STM, d'un film de 12 nm de Fe déposé sur GaAs(001). L'insert est une image de la topographie de surface observée sur GaAs(001) avant le dépôt du film de fer: on retrouve les îlots lacunaires de taille nanométrique, de forme anisotrope associée à l'existence des lignes de dimères d'arsenic alignées selon la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  (cf. détails de la surface du substrat dans la partie III.1 du manuscrit).



Images STM en z	échelle de couleurs z noir-blanc (nm)	consigne $I_T$ (nA)	$U_{\text{gap}} = V_{\text{sample}} - V_{\text{tip}}$ (V)
GaAs(001)-As(2*4)	0-0.36	0.149	- 3.850
Fe(001)	0-1.00	1.017	+ 1.575

Figure 56: Image STM ( $300 \times 230 \text{ nm}^2$ ) de la topographie de surface d'un film de fer (épaisseur 12 nm) déposé sur GaAs(001) reconstruit en surface As(2\*4) (image STM en insert,  $75 \times 75 \text{ nm}^2$ ). Les directions cristallographiques du substrat sont indiquées en bas de l'image. Les paramètres de mesure et les échelles de couleurs sont reportés dans le tableau.

L'image STM (cf. figure 56) de la topographie de surface de fer présente, à grande échelle, une morphologie granulaire, la surface étant constituée d'îlots 3D (hauteur typique inférieure au nm) relativement isotropes, répartis de manière homogène sur le substrat GaAs(001). Les bords d'îlots sont nettement orientés parallèlement aux directions  $[110]_{\text{GaAs}}$  et  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  du substrat, les îlots eux-mêmes ayant une tendance à s'aligner suivant  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ , soit suivant les lignes de dimères d'As du substrat. Les tailles latérales des îlots observés sont de 2 à 10 nm.

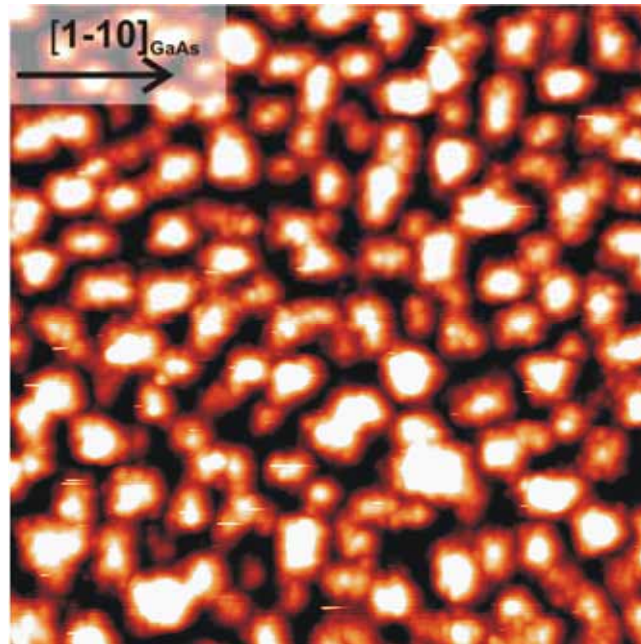
A échelle intermédiaire, la figure 57 présente une image STM de la topographie de surface (échelle  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) d'un film de fer d'épaisseur 12 nm déposé sur GaAs(001). La direction cristallographique  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  du substrat GaAs(001) correspondant à l'orientation des lignes de dimères d'As est indiquée par une flèche noire. Les observations ici sont identiques à



celles de la figure 56, avec l'existence d'îlots de fer isotropes répartis de manière homogène sur la surface. La morphologie des îlots observés est en accord avec la croissance épitaxiée « cube sur cube » déterminée par diffraction de surface RHEED.

L'analyse de rugosité quadratique moyenne (RMS) sur ces surfaces (de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) révèle une rugosité moyenne inférieure à 0.3 nm, pour des films de fer d'épaisseur de 12 nm. Pour des épaisseurs de films plus faibles (de l'ordre du nanomètre), la rugosité moyenne observée pour les mêmes dimensions de surface est inférieure à 0.2 nm. Ces faibles valeurs soulignent le caractère peu rugueux de la surface de fer déposée sur GaAs(001) (pour des surfaces du substrat GaAs(001)-As(2\*4) de mêmes dimensions, la rugosité moyenne est de 0.13 nm).

Notons qu'aux plus faibles épaisseurs de fer (typiquement de l'ordre du nanomètre), la rugosité du film est similaire aux résultats précédents, avec toutefois une anisotropie de forme plus marquée, les îlots de fer observés étant sensiblement allongés selon la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  (cf. figure 58). Ces constatations sont identiques aux résultats des références [84,85].



*Figure 57: Image STM ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) de la topographie de surface de fer observée pour un film de fer de 12 nm déposé sur GaAs(001), pour  $U_{\text{gap}} = 1.51 \text{ V}$ ,  $I_T = 0.010 \text{ nA}$ . L'orientation cristallographique du substrat GaAs(001) est indiquée par une flèche. L'échelle de couleurs est 0 - 0.98 nm (min: noir, max: blanc).*

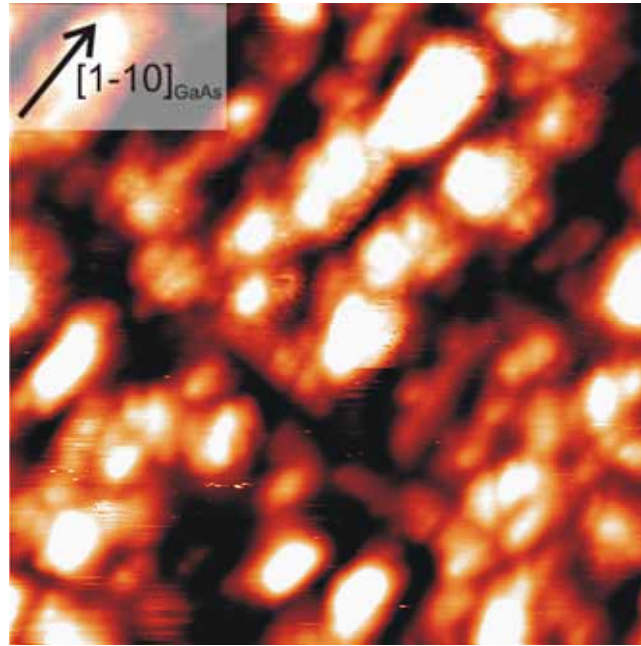


Figure 58: Image STM ( $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ) de la topographie de surface de fer observée pour un film de fer de 0.9 nm déposé sur GaAs(001), pour  $U_{\text{gap}} = -0.189 \text{ V}$ ,  $I_T = 0.019 \text{ nA}$ . L'orientation cristallographique du substrat GaAs(001) est indiquée par une flèche. L'échelle de couleurs est 0 - 0.40 nm (min: noir, max: blanc).

### V.1.3 Analyses chimique et structurale: études par XPS et XPD

Les propriétés de l'interface Fe/GaAs(001) ont été déterminées précédemment au laboratoire par des mesures de spectroscopie de photoémission X (XPS) et de diffraction des photoélectrons X (XPD) [50,86].

La formation de l'interface Fe/GaAs(001) a lieu au cours du dépôt des quatre premières monocouches de fer. Pendant ces premiers stades de croissance, un alliage substitutionnel basé sur le fer cubique centré et de composition moyenne  $\text{Fe}_{0.77}\text{Ga}_{0.15}\text{As}_{0.08}$  est formé. Cette couche d'interface est ensuite enterrée au cours du dépôt par un film quasi-pur de fer cubique centré sur lequel flotte environ une demie monocouche d'atomes d'As.

Il est important de noter ici que les atomes de Ga et d'As ne diffusent donc pas dans tout le film métallique, mais restent au contraire dans les premiers plans atomiques proches de l'interface.

### V.1.4 Analyses par diffraction X et TEM

Des analyses de diffraction X en incidence rasante en rayonnement synchrotron démontrent le caractère pseudomorphe du film de fer épitaxié sur GaAs(001) jusqu'à 2 nm. Au-delà de cette épaisseur critique, le film relaxe de manière anisotrope, la relaxation étant plus importante dans la direction  $[110]$  de la couche [87].

Par ailleurs, des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) démontrent que l'interface Fe/GaAs(001) est relativement abrupte, avec une zone perturbée à l'interface inférieure à 0.3 nm [50,88].



## V.2 Caractéristiques électriques de la jonction Schottky Fe/GaAs(001)

Les caractéristiques électriques de la jonction Schottky Fe/GaAs(001) ont été réalisées précédemment au laboratoire. Les résultats présentés ici sont extraits de la référence [26].

### V.2.1 Détermination de la hauteur de barrière Schottky

La figure 59 présente les caractéristiques courant-tension obtenues à température ambiante, pour différents plots de 20 nm de Fe/GaAs, de diamètres 200 et 300  $\mu\text{m}$ . L'échelle en ordonnée est logarithmique, les variations d'intensité mesurées s'étendent sur neuf décades. Ici, les caractéristiques sont représentées en valeurs absolues de tension et d'intensité, aussi le signe de la tension appliquée à la jonction est indiqué par le type de polarisation (directe ou inverse). En insert, une représentation linéaire d'une caractéristique courant-tension, pour un plot de diamètre de 300  $\mu\text{m}$ , est indiquée.

Les caractéristiques présentées ici montrent, en polarisation inverse, un courant d'intensité inférieur à  $4 \cdot 10^{-10}$  A. En polarisation directe, l'intensité croît linéairement sur plus de quatre décades, puis sature progressivement. La forme générale de la caractéristique met clairement en évidence le caractère redresseur de la jonction.

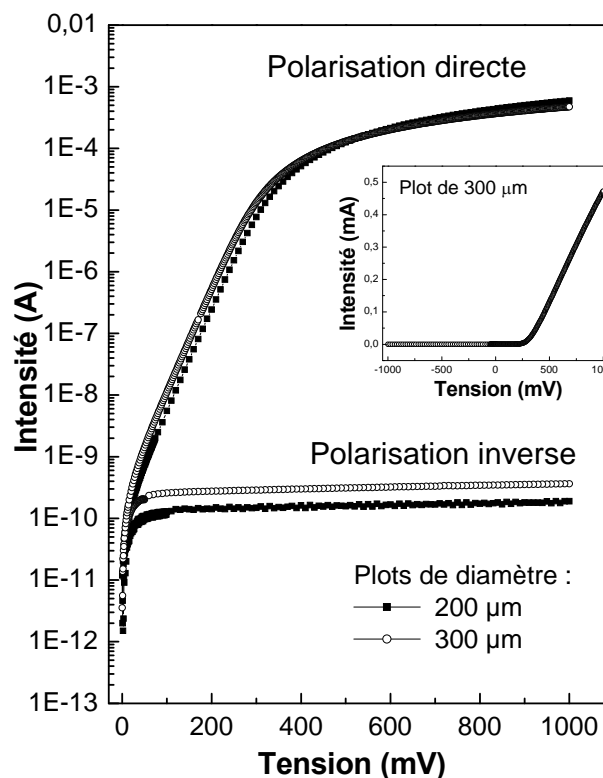


Figure 59: Caractéristiques courant-tension de Fe(25nm)/GaAs(001) à température ambiante (diamètres des plots de 200 et 300  $\mu\text{m}$ ). En insert, caractéristique courant-tension en représentation linéaire (d'après [26]).

Cette première mesure à température ambiante permet, connaissant la surface du plot et la constante de Richardson, de déduire la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  et le facteur d'idéalité  $n$  de la jonction Schottky par la méthode décrite précédemment (cf. partie III.2). Les résultats pour deux tailles de plots sont présentés dans le tableau III.

diamètre du plot Fe/GaAs	$\Phi_{SB}$	facteur d'idéalité $n$
200 $\mu\text{m}$	0.730 eV	1.021
300 $\mu\text{m}$	0.734 eV	1.015

Tableau III: détermination de la hauteur de barrière  $\Phi_{SB}$  et du facteur d'idéalité  $n$  à partir des caractéristiques courant-tension de la figure 59.

La faible valeur des facteurs d'idéalité déterminés ici permet de montrer la prédominance du mécanisme de transport par émission thermoionique dans la gamme de tension [-1 V; +0.3 V], confirmant la qualité des diodes réalisées. La hauteur de barrière Schottky mesurée  $\Phi_{SB} = 0.73$  eV est en accord avec des mesures de photoémission disponibles dans la littérature [89].

### V.2.2 Evolution de la caractéristique I(V) avec la température

La figure 60 présente différentes caractéristiques I(V) obtenues pour des diodes Fe/GaAs(001) de diamètre de 400  $\mu\text{m}$ , à différentes températures, allant de 95 K à 298 K. En polarisation directe, les caractéristiques sont linéaires sur plusieurs décades (quatre à température ambiante, six à basse température). Les courants mesurés en polarisation inverse sont linéaires sur toute la gamme de tension. Pour les températures inférieures à 250 K, les courants inverses sont trop faibles et ne peuvent pas être mesurés.

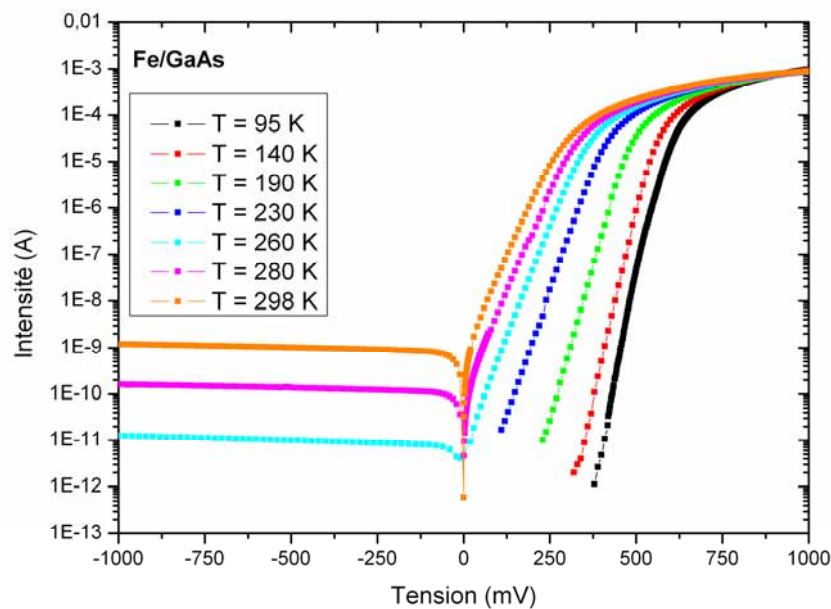


Figure 60: Caractéristiques courant-tension de diodes Fe/GaAs en fonction de la température (d'après [26]).

Pour les températures supérieures à 115 K, les facteurs d'idéalité  $n$  déterminés (pour la partie en polarisation directe) sont inférieurs à 1.03, confirmant un transport gouverné par le mécanisme d'émission thermoionique.

En polarisation inverse, la connaissance du courant de saturation  $I_0$  à différentes températures comprises entre 200 et 300 K permet de tracer la droite de Richardson, dont la caractéristique suit l'équation (3.2). L'avantage de cette représentation est la possibilité de déterminer la hauteur de barrière Schottky, en s'affranchissant des valeurs  $S$  et  $A^*$ . Cependant, cette représentation ne permet pas de remonter à la valeur du facteur d'idéalité  $n$ .

Les courbes de Richardson, pour les jonctions Fe/GaAs de diamètres de 200 et 300  $\mu\text{m}$ , sont reportées sur la figure 61. Ces courbes sont conformes aux prédictions du modèle d'émission thermoionique: elles correspondent à des droites dont la détermination de la pente permet de remonter directement à la valeur de  $\Phi_{\text{SB}}$ . Les résultats sont indiqués dans le tableau IV.

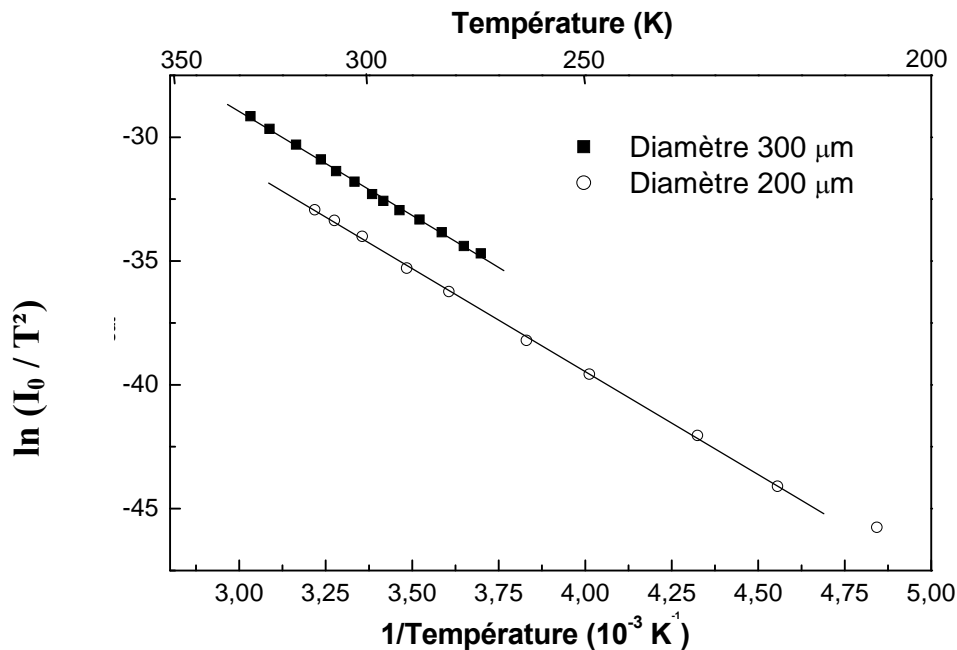


Figure 61: Courbes de Richardson obtenues à partir des caractéristiques  $I(V)$  à différentes températures sur des diodes Fe/GaAs (diamètres des plots de 200 et 300  $\mu\text{m}$ ), avec  $I_0$  le courant à saturation (d'après [26]).

diamètre du plot Fe/GaAs	$\Phi_{\text{SB}}$
200 $\mu\text{m}$	0.721 eV
300 $\mu\text{m}$	0.730 eV

Tableau IV: Détermination directe de la hauteur de barrière  $\Phi_{\text{SB}}$  à partir des courbes de Richardson.

Les hauteurs de barrière Schottky déterminées par cette dernière méthode sont en accord avec les résultats précédents. Les résultats obtenus ici sont plus précis, du fait que la détermination de  $\Phi_{\text{SB}}$  est directe; de plus, elle est obtenue à partir de plusieurs caractéristiques  $I(V)$  réalisées à différentes températures.

Les études réalisées au laboratoire sur le contact Fe/GaAs ont jusqu'ici permis d'accéder aux propriétés structurales, chimiques et électriques du système. Afin de compléter ces études par des mesures locales de transport électronique, l'étude par BEEM du système Fe/GaAs est discutée dans la partie suivante.

### V.3 Etude locale de la jonction Schottky Fe(001)/GaAs(001) par BEEM

L'étude de la jonction Schottky Fe/GaAs(001) par BEEM a pour but de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec ceux du système Au/GaAs(001), en suivant le modèle théorique développé dans la partie IV.2 du manuscrit, c'est-à-dire en étudiant l'influence de la structure de bande du fer sur le transport d'électrons chauds arrivant à l'interface Fe/GaAs(001).

#### V.3.1 Etude expérimentale: modes imagerie et spectroscopie

Les mesures par BEEM nécessitent de travailler avec des plots de fer déposés sous masque sur GaAs(001) (cf. partie II.4.2 du manuscrit).

##### Résultats expérimentaux: BEEM en mode imagerie

Dans un premier temps, la qualité de la jonction Schottky est étudiée par BEEM en mode imagerie. En faisant varier l'énergie des électrons chauds en-dessous et au-dessus de la hauteur de barrière Schottky, il s'agit d'observer l'évolution de l'intensité du courant BEEM collecté à l'arrière de l'échantillon Fe/GaAs(001).

La figure 62 présente les images simultanément enregistrées par le microscope, à la fois de la topographie de surface (en haut), des variations du courant tunnel  $I_T$  (au milieu) et du courant BEEM  $I_C$  (en bas), sur une zone de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  d'un échantillon de Fe/GaAs(001). L'orientation du substrat sous-jacent GaAs(001) est indiquée par l'orientation de la flèche en haut de l'image de la topographie de surface, suivant la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ .

L'épaisseur des plots initialement choisie a été de 10 nm typiquement, mais la faible valeur du libre parcours moyen des électrons chauds dans les films de fer (environ 1-2 nm à 1 eV), nécessite d'enregistrer ces images aux endroits de plus faible épaisseur (en bord de plot, l'épaisseur du film décroît progressivement de 10 nm à 0 nm, sur un biseau de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ , du fait des effets d'ombrage lors de la croissance sous masque). Par la suite, l'épaisseur des couches a été réduite à 3 nm, afin de pouvoir travailler au centre des plots, avec une épaisseur nominale de fer connue.

La topographie de surface présente des îlots de fer quasi-isotropes, la surface est similaire à celle de la figure 56. L'image en courant tunnel  $I_T$  présente des contrastes reliés à ceux observés pour la topographie de surface.

Enfin, la figure 62 présente l'évolution du courant BEEM en fonction de l'énergie des électrons chauds (reliée à  $U_{\text{gap}}$ ). Le courant BEEM est quasi-nul pour les énergies faibles des électrons ( $eU_{\text{gap}} = 0.5 \text{ eV}$ ). Le courant enregistré aux faibles énergies correspond au courant d'électrons thermo-excités au-dessus de la barrière de potentiel définissant l'interface Fe/GaAs(001). Des contrastes BEEM sont observés pour des énergies  $eU_{\text{gap}} = 1.5 \text{ eV}$ , directement reliés aux variations en surface du courant tunnel  $I_T$ . L'intensité du courant BEEM augmente avec l'énergie croissante des électrons.

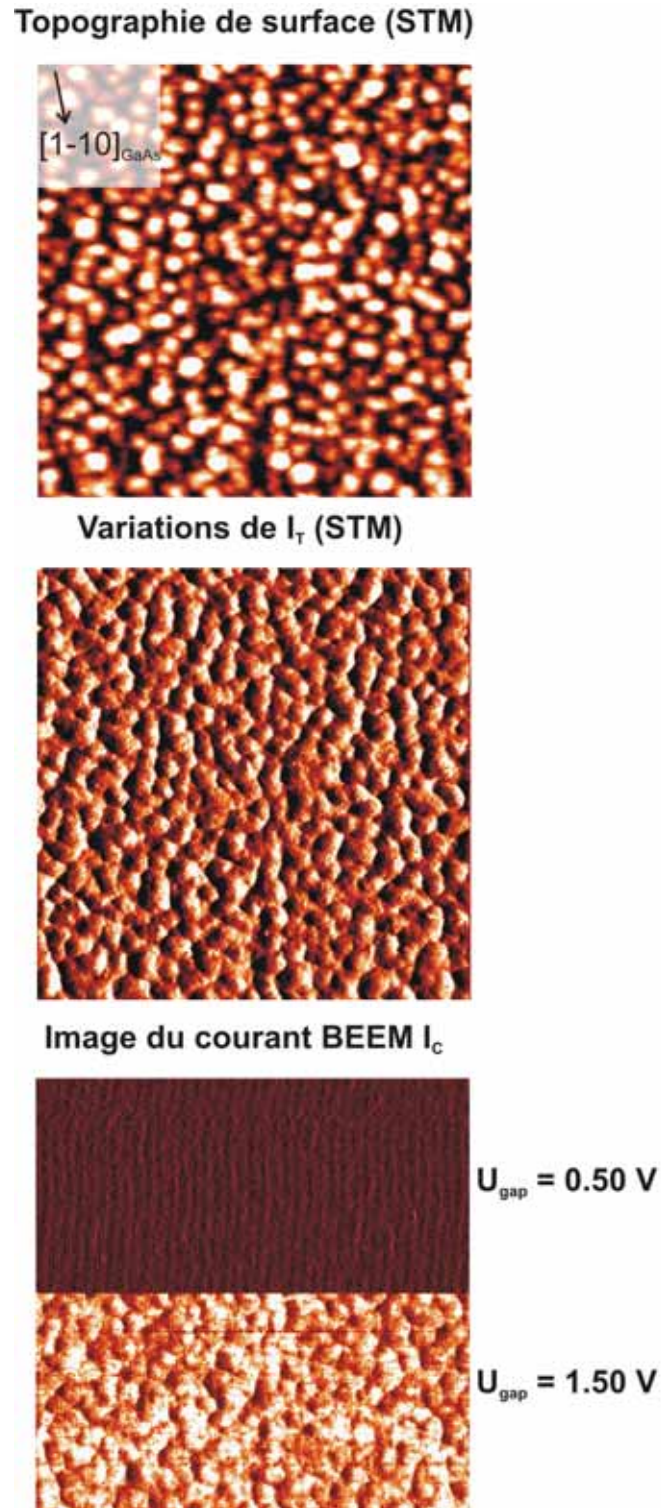


Figure 62: Images (de haut en bas) de la topographie de surface (noir - blanc: 0 – 0.75 nm), des variations du courant tunnel (noir – blanc: 17 – 95 nA) et du courant BEEM (noir - blanc: 13.3 – 37.6 pA) obtenues sur une zone de 100\*100 nm<sup>2</sup> d'un échantillon Fe/GaAs(001). La modification de l'énergie des électrons (définie par  $U_{gap}$ ) réalisée pendant le balayage est indiquée.

Les résultats obtenus ici permettent d'obtenir des informations qualitatives sur les propriétés électroniques locales de la jonction Schottky Fe/GaAs(001): l'interface est bien définie par une hauteur de barrière de potentiel (correspondant à  $\Phi_{SB}$ ) homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Comme pour le système Au/GaAs(001), on n'observe pas de point « chaud » de conduction, de hauteur de barrière sensiblement inférieure à 0.73 eV, avec forte injection de courant en ces points.

### Résultats expérimentaux: BEEM en mode spectroscopie

Il s'agit ici de comparer les spectres obtenus sur le système Fe/GaAs(001) avec les spectres mesurés sur Au/GaAs(001), et d'étudier plus particulièrement les signatures spectroscopiques observées, à savoir l'injection des électrons chauds dans les différentes vallées de GaAs(001). Notre étude se situe donc dans une gamme d'énergie des électrons chauds  $eU_{gap}$  entre 0 et 2 eV.

Les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées sur un échantillon Fe/GaAs(001) avec une épaisseur de film métallique de 3 nm. La figure 63 présente trois courbes correspondant aux moyennes de 400 spectres enregistrés sur une grille de points définie sur une surface de  $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>, avec une consigne de courant tunnel  $I_T$  de 20 nA. Ces trois courbes ont été mesurées en se déplaçant macroscopiquement sur les plots. Les courbes  $I_C(U_{gap})$  obtenues sont normalisées par rapport au courant tunnel  $I_T(U_{gap})$  (enregistré simultanément), de sorte à s'affranchir des variations du courant BEEM liées à celles du courant tunnel (inférieures à 1 % en valeur relative).

A faible énergie des électrons chauds (au-dessus du niveau de Fermi du métal), le courant BEEM enregistré est quasi-nul et constant. Ces résultats sont en accord avec les mesures en mode imagerie: seuls les électrons thermo-excités passent la barrière Schottky, induisant un courant de fuite à travers la jonction. A partir d'une énergie seuil, on observe une augmentation significative du courant BEEM avec l'énergie  $eU_{gap}$  des électrons chauds, caractéristique de l'injection des électrons chauds dans la bande de conduction de GaAs(001).

Afin de déterminer cette énergie seuil, associée à la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  de l'interface Fe/GaAs(001), il est nécessaire de modéliser les spectres expérimentaux. Pour cela, on utilise le modèle LP [28], avec une évolution de  $I_C$  en fonction de  $U_{gap}$ , suivant une loi en puissance  $5/2$ . Les modélisations sont réalisées dans les mêmes conditions que le système Au/GaAs(001). On considère a priori l'éventuelle présence de seuils supplémentaires, due à l'injection des électrons dans les différentes vallées de la bande de conduction de GaAs(001). Les paramètres liés à ces simulations correspondent aux constantes définies dans les équations (4.1), (4.2) et (4.3) de la partie IV du manuscrit.

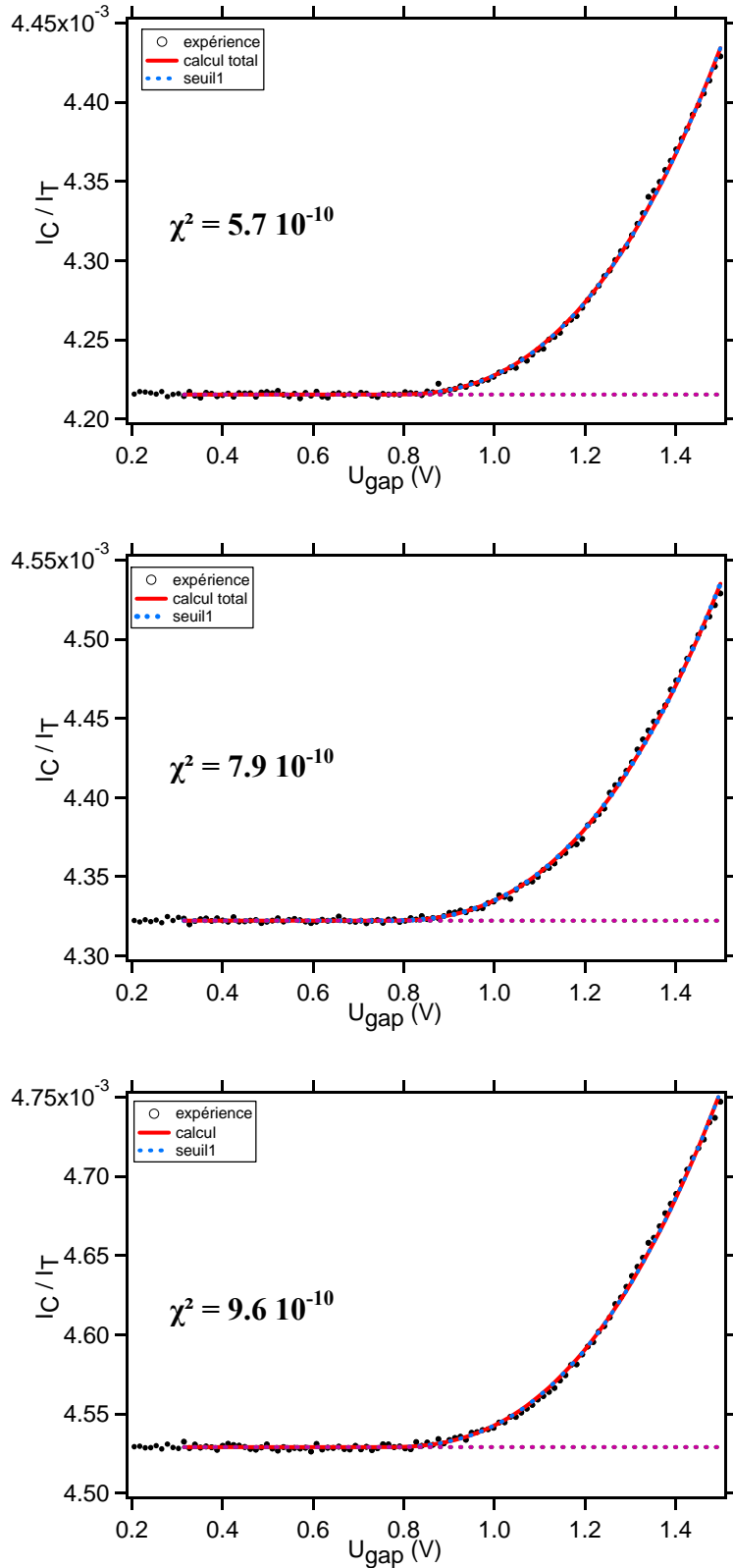


Figure 63: Trois moyennes de 400 spectres  $I_C(U_{gap})$  normalisés par rapport à  $I_T$ , obtenus en différents points de la surface de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ . Les points noirs correspondent aux points expérimentaux, le tracé rouge à la modélisation suivant le modèle LP. L'écart entre l'expérience et la modélisation est indiqué par la valeur de  $\chi^2$  (cf. expression (4.4)).

Les modélisations, réalisées sur plusieurs moyennes de spectres (12 au total) permettent d'obtenir une valeur moyenne de la hauteur de barrière Schottky définissant l'interface Fe/GaAs(001):

$$\Phi_{SB} = 0.76 \pm 0.01 \text{ eV}$$

La valeur moyenne est en bon accord avec les mesures électriques intégrées spatialement (cf. tableau IV, avec une valeur de  $\Phi_{SB} = 0.73 \text{ eV}$  pour des plots de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre). Les distributions statistiques obtenues pour les paramètres  $a_1$  et  $\Phi_1$  (correspondant à  $\Phi_{SB}$ ) en ajustant par le modèle LP les spectres expérimentaux sont reportées sur la figure 64.

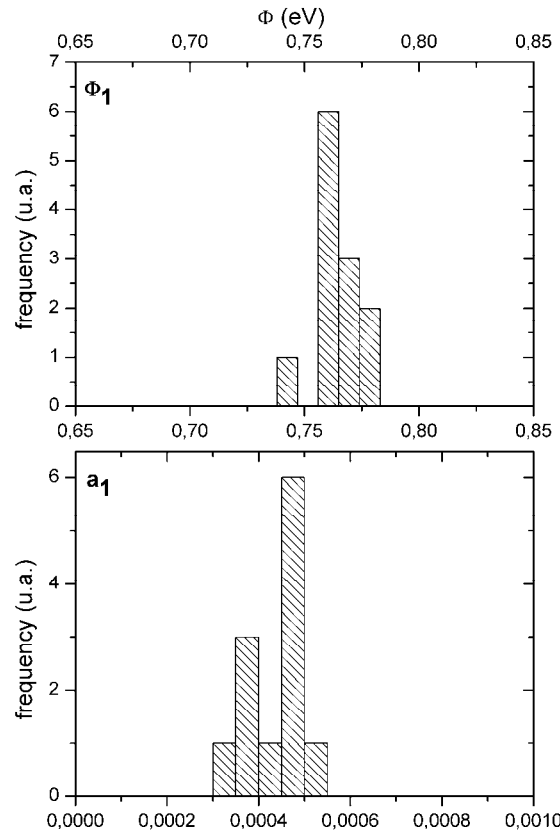


Figure 64: Distributions statistiques des valeurs  $\Phi_1$  et  $a_1$  obtenues en modélisant 12 moyennes de spectres expérimentaux en utilisant l'équation (4.1). Les valeurs moyennes de  $\Phi_1$  et  $a_1$  sont respectivement  $0.76 \pm 0.01 \text{ eV}$  et  $4.4 \pm 0.6 \cdot 10^{-4}$ .

Les douze ajustements réalisés mettent en évidence un fait marquant: en modélisant l'intégralité des spectres expérimentaux Fe/GaAs(001), on ne détecte jamais de second seuil significatif à  $eU_{\text{gap}} = \Phi_{SB} + 0.33 \text{ eV}$ . Les électrons chauds ne sont donc pas injectés dans la vallée L, ou alors en quantité trop faible pour être détectés par la simulation, contrairement au cas du système Au/GaAs(001), où cette même contribution de la vallée L était prédominante. Le troisième seuil associé à la vallée X n'est pas évident à détecter, du fait d'un changement de courbure des spectres  $I_C(U_{\text{gap}})$  aux plus hautes énergies, déjà observé pour le système Au/GaAs(001). Dans ce cas, la modélisation employée ici manque de sensibilité.



Des mesures similaires ont été réalisées sur des échantillons Fe/GaAs(001) présentant des épaisseurs de fer plus faibles (1 nm): là encore les simulations ne montrent pas d'injection notable des électrons dans la vallée L.

Cette différence marquée de signature spectroscopique BEEM s'observe nettement en superposant les courbes obtenues sur les systèmes Au/GaAs et Fe/GaAs (cf. figure 65). Afin de les comparer, on a ici successivement normalisé les deux courbes au même coefficient  $a_1$  du premier seuil obtenue par l'ajustement, puis superposé les courbes par translations horizontale (il existe une différence de  $\Phi_{SB}$  de 0.05 eV) et verticale (différence de courant parasite sur les différents plots).

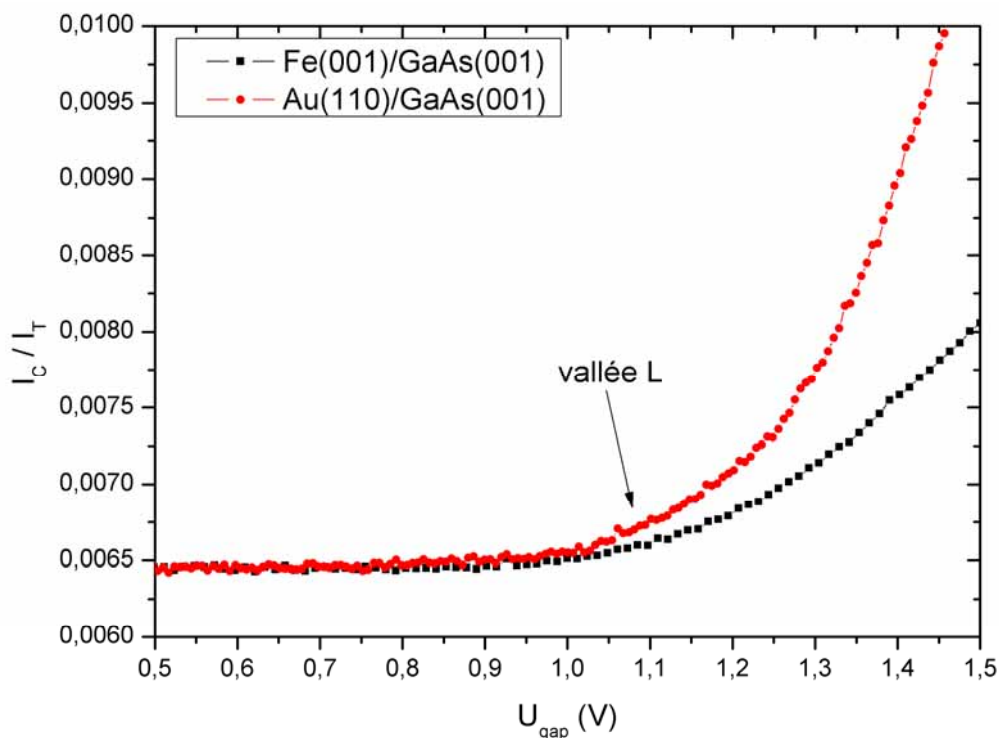


Figure 65: Comparaison des spectres BEEM entre Fe(3nm)/GaAs(001) et Au(5nm)/GaAs(001). La courbe en rouge est normalisée par rapport la valeur  $a_1$  de la courbe en noir puis décalée arbitrairement en ordonnée pour une meilleure lisibilité.

On constate alors la superposition des deux courbes dans la gamme 0.5 - 1.05 eV, suivie par une augmentation marquée du courant BEEM au-delà de la vallée L, uniquement pour le système Au/GaAs(001). Ceci se manifeste donc pas une séparation nette des deux courbes au-delà du deuxième seuil correspondant à la vallée L.

Cette différence de signature spectroscopique BEEM du système Fe(001)/GaAs(001) par rapport au système Au(110)/GaAs(001) paraît tout à fait radicale. Pour Fe/GaAs(001), les électrons chauds n'accèdent pas à la vallée L de la bande de conduction de GaAs. Une différence aussi significative doit pouvoir s'expliquer en étudiant théoriquement le transport d'électrons chauds à travers ce second système Schottky épitaxié. Nous allons donc reprendre le modèle théorique développé précédemment pour le contact Au(110)/GaAs(001). Son application à ce système « cube sur cube » sera a priori plus facile que dans le cas précédent.

### V.3.2 Etude théorique du transport d'électrons chauds à l'interface Fe/GaAs(001)

Afin de comparer les spectres BEEM mesurés pour les contacts Schottky Au(110)/GaAs(001) et Fe(001)/GaAs(001), nous étudierons dans cette partie l'influence de la structure de bande de Fe(001) sur le transport d'électrons chauds arrivant à l'interface Fe/GaAs(001) et nous discuterons, de manière qualitative, les résultats obtenus pour ces deux systèmes, ainsi que la fiabilité des modèles sur lesquels sont basés nos calculs théoriques.

#### Calcul *Ab initio* des densités d'états dans GaAs(001)

Les résultats obtenus sont décrits dans la partie IV.2.2. La figure 48 permet une représentation schématique de la répartition des densités d'états libres disponibles dans GaAs(001) pour les électrons qui arrivent à l'interface Fe(001)/GaAs(001), en fonction de leur énergie.

Nous allons maintenant étudier le transport d'électrons chauds dans le film de Fe(001).

#### Rôle de Fe(001) dans le transport des électrons chauds: sélection des vecteurs d'onde

Similairement aux calculs effectués pour le film d'Au(110), l'approche à l'équilibre (décrite dans la partie I.4 du manuscrit), va nous permettre de définir les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  des électrons qui participent majoritairement au transport dans le film métallique de fer. En considérant une approche par les liaisons fortes [46,78], décrite dans la partie IV.2.3, il est possible de calculer les surfaces iso-énergie en volume du fer. Les programmes associés à ces calculs sont reportés dans l'annexe D.

Avant d'effectuer ces calculs, la figure 66 montre le réseau cubique centré (CC) du fer ainsi que sa première zone de Brillouin correspondante dans l'espace réciproque, en volume et pour la surface Fe(001).

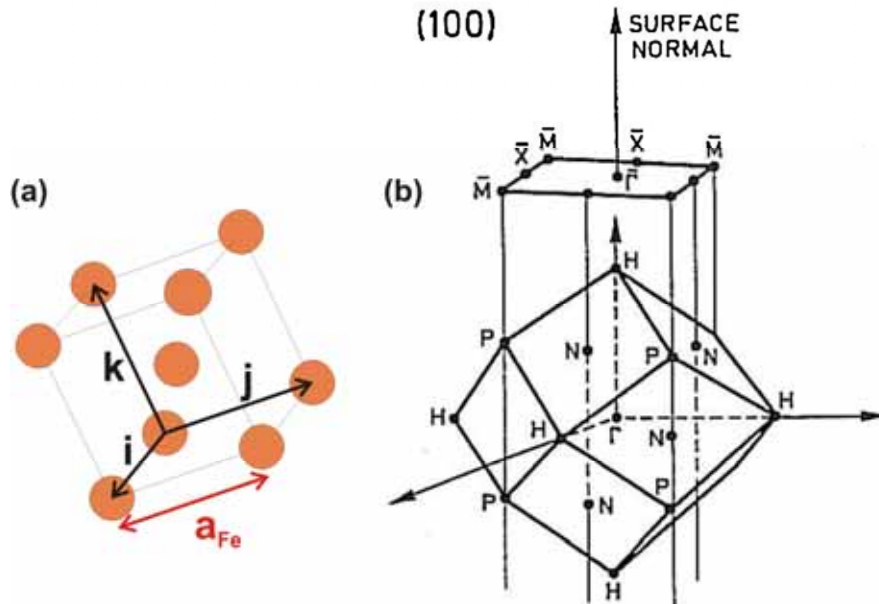


Figure 66: (a) Représentation du réseau cubique centré (CC) du monocristal de fer;  
 (b) Première zone de Brillouin associée 3D, avec sa projection selon  $[001]_{Fe}$ .  
 $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  et  $\bar{M}$  correspondent aux projetés de  $[\bar{\Gamma}H]$ ,  $[NN]$  et  $[NP]$  selon  $[001]_{Fe}$ , respectivement.

Pour un film de fer suffisamment épais (ici typiquement 3nm), le calcul à l'équilibre considère seulement l'hamiltonien  $\hat{H}_M$  du film métallique, pour les mêmes raisons évoquées dans le cas de l'or. L'approche par les liaisons fortes permet de déterminer ce hamiltonien en considérant le recouvrement entre les différentes orbitales atomiques de symétries différentes entre deux sites différents. Dans le cas du réseau de Bravais CC du fer, nous devons prendre en compte les sites correspondant aux premiers, seconds et troisièmes voisins [79]:

$$\hat{H}_M^{off\ site} \approx \hat{H}_M^{first\ neighbours} + \hat{H}_M^{second\ neighbours} + \hat{H}_M^{third\ neighbours}$$

Les positions des huit premiers voisins  $j$  de Fe par rapport à un atome  $i$  situé à l'origine sont:

$$\pm \frac{1}{2}(1,1,1), \pm \frac{1}{2}(\bar{1},1,1), \pm \frac{1}{2}(1,\bar{1},1), \pm \frac{1}{2}(1,1,\bar{1})$$

Les positions des six seconds voisins  $j$ :

$$\pm(1,0,0), \pm(0,1,0) \text{ et } \pm(0,0,1)$$

et les positions des douze troisièmes voisins  $j$  sont:

$$\pm(1,1,0), \pm(1,\bar{1},0), \pm(1,0,1), \pm(\bar{1},0,1), \pm(0,1,1), \pm(0,\bar{1},1)$$

On peut remarquer que le calcul pour les seconds voisins dans le fer est le même que celui pour les seconds voisins dans l'or; de même, le calcul pour les troisièmes voisins dans le fer est similaire au calcul pour les premiers voisins dans l'or.

Les recouvrements entre les différentes orbitales de différentes symétries sont calculés dans l'espace réciproque, les coefficients permettant de calculer l'hamiltonien  $\hat{H}_M$  sont tabulés pour le fer dans la référence [79]. Nous obtenons ainsi une matrice dans l'espace orbital (9\*9), dont la diagonalisation à  $\vec{k}$  fixé permet de décrire les neuf bandes de dispersion associées à la structure de bande du fer.

La méthodologie utilisée ici est similaire à celle utilisée pour l'Au (cf. partie IV.2.3), aussi nous présentons directement les résultats obtenus.

La figure 67 présente l'évolution des six bandes de dispersion calculées dans la gamme d'énergie d'intérêt pour le fer à partir de l'approche par les liaisons fortes, pour  $k_z$  variant de 0 à  $2\pi/a_{Fe}$ . Les dégénérescences associées à chacune des bandes sont indiquées. Sachant que le niveau de Fermi du fer est situé à une énergie de 10.21 eV, on voit clairement sur cette figure qu'une seule bande (la sixième bande d'énergie) va influencer le transport d'électrons chauds dans la gamme d'énergie des mesures BEEM. Les surfaces iso-énergie seront donc définies pour cette bande d'énergie.

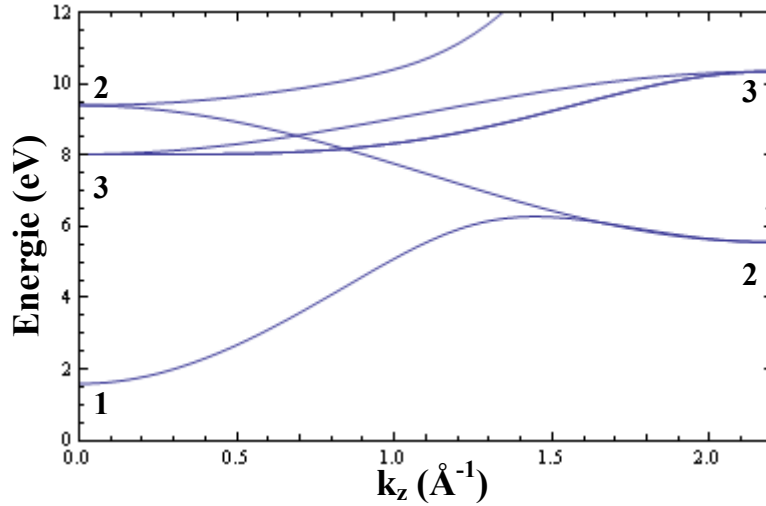


Figure 67: 6 courbes de dispersion de Fer selon le circuit  $k_z$  allant de  $0 \rightarrow 2\pi/a_{Fe}$ . Le niveau de Fermi du fer est situé à  $E_F = 10.21$  eV. Les dégénérescences des bandes sont indiquées aux points  $\Gamma$  ( $k_z = 0$ ) et  $H$  ( $k_z = 2\pi/a_{Fe}$ ).

A partir de la bande de dispersion située dans la gamme d'énergie d'intérêt, c'est-à-dire pour les énergies propres  $E_6(k_x, k_y, k_z)$ , les coupes des surfaces iso-énergie sont représentées dans l'espace  $\vec{k}$ , pour des plans de haute symétrie de la première zone de Brillouin de fer. Elles vont nous permettre de repérer les points  $\vec{k}$  tels que la normale à la surface iso-énergie en ces points (correspondant à la direction de la vitesse de groupe des électrons) est parallèle à la direction  $[001]_{Fe}$ .

La figure 68 présente les coupes des surfaces iso-énergie selon les plans (a)  $\Gamma NPH$  et (b)  $\Gamma HNH$  de la zone de Brillouin 3D du fer (cf. figure 66). En séparant par des flèches orange les lignes associées aux surfaces iso-énergie telles que  $E < E_F$  et  $E > E_F$ , il est possible de repérer les zones de points  $\vec{k}$  participant majoritairement au transport d'électrons dans le film de fer orienté (001). Ces zones, indiquées par des ellipses jaune, mettent en évidence la possibilité d'injecter des électrons selon la direction  $[001]_{Fe}$ , quelle que soit leur énergie au-dessus du niveau de Fermi. Une zone très limitée autour de la direction  $[NP]$  est aussi repérée.

A partir de ces résultats, on peut maintenant projeter ces zones de points (correspondant aux vecteurs d'onde possibles pour les électrons qui se propagent dans  $Fe(001)$  selon  $[001]_{Fe}$ ) sur la zone de Brillouin 2D de  $Fe(001)$ . La représentation schématique de ces différentes zones repérées est réalisée sur la figure 69.

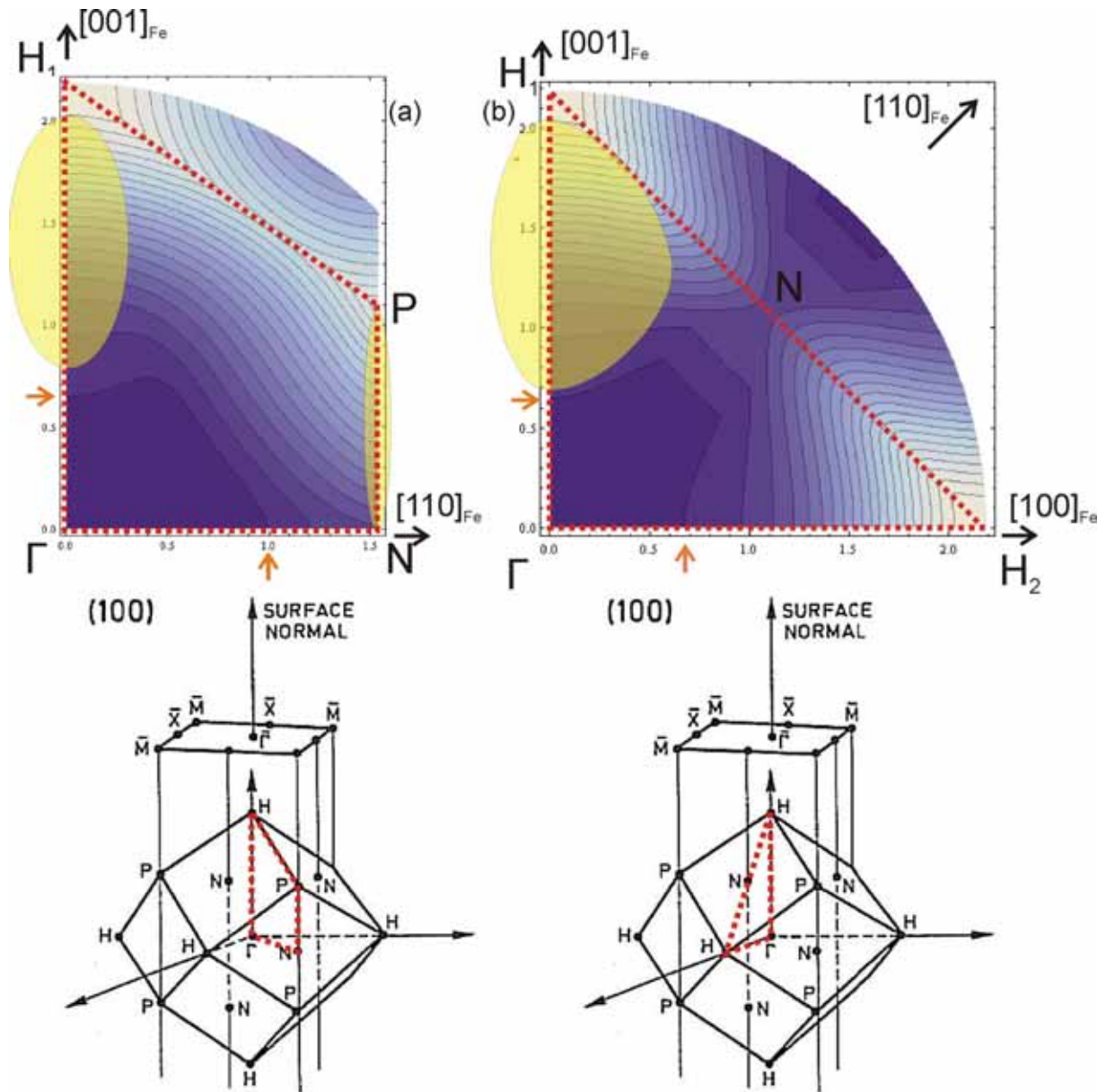


Figure 68: Représentation en coupe des surfaces iso-énergie de Fe, selon les plans (a)  $\Gamma$ NPH et (b)  $\Gamma$ HNH. Les flèches orange indiquent la courbe iso-énergie séparant les courbes iso-énergie  $E < E_F$  et  $E > E_F$ . L'écart en énergie entre les courbes est de  $\Delta E = 0.49$  eV dans les deux cas. Les traits en pointillés délimitent la première zone de Brillouin de Fe. Les zones colorées en jaune indiquent les points  $\vec{k}$  où la normale aux courbes iso-énergie  $E > E_F$  est parallèle à  $[001]_{Fe}$ .  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  et  $\bar{M}$  correspondent aux projetés de  $[\Gamma H]$ ,  $[NN]$  et  $[NP]$  selon  $[001]_{Fe}$ , respectivement.

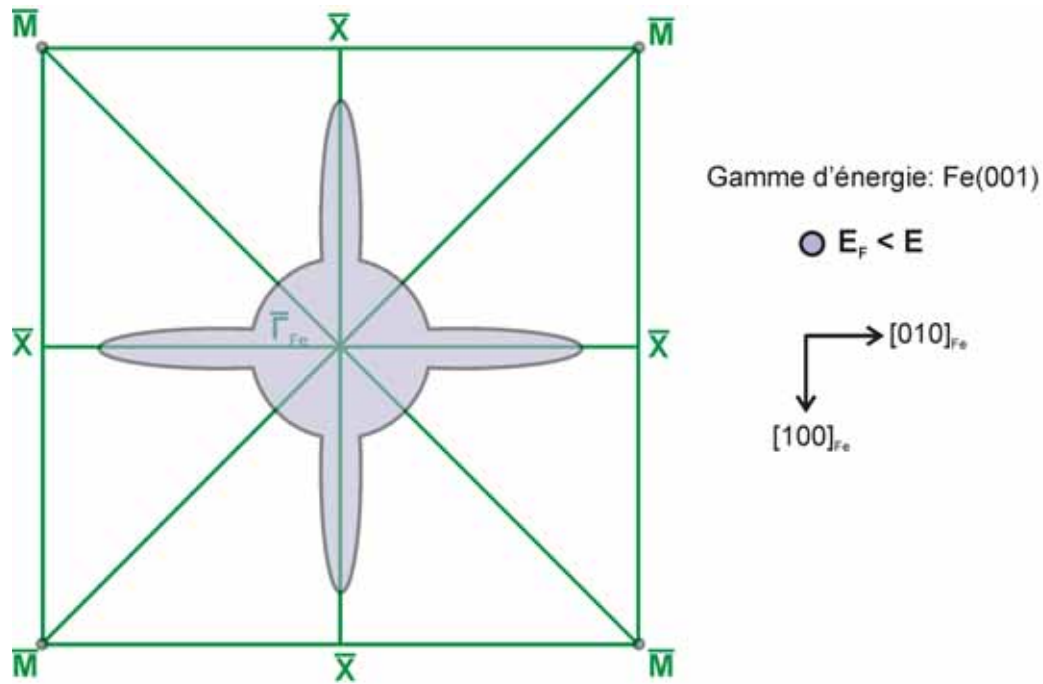


Figure 69: Zone de Brillouin bidimensionnelle de Fe(001). Les zones colorées indiquent la projection des vecteurs participant majoritairement au courant d'électrons, pour des électrons d'énergie  $E > E_F$ .

L'influence de la structure de bande du film métallique est ici très marquée: les électrons se propagent majoritairement avec des vecteurs d'onde définis sur deux zones distinctes de la zone de Brillouin 2D de Fe(001). Il faut maintenant superposer ces zones sur la zone de Brillouin de GaAs(001).

### V.3.3 Résultats

En tenant compte de la croissance « cube sur cube » de Fe(001)/GaAs(001) dont la relation d'épitaxie est donnée par (5.1), la superposition des deux zones de Brillouin bidimensionnelles (à partir des figures 48 et 69) est représentée schématiquement sur la figure 70.

En considérant la conservation de la composante parallèle  $k_{xy}$  des vecteurs d'onde des électrons arrivant à l'interface Fe/GaAs(001), la superposition des zones de Brillouin 2D du fer et de GaAs permet de déterminer, de manière qualitative, les zones de recouvrement entre les vecteurs d'onde des électrons sélectionnés par la structure de bande de Fe(001) et les densités d'états accessibles aux électrons dans le semiconducteur, en fonction de l'énergie des électrons ( $E$  ou  $\varepsilon$ , selon l'origine des énergies).

Sur la figure 70, le recouvrement des zones aux points  $\bar{\Gamma}_{Fe}$  et  $\bar{\Gamma}_{GaAs}$ , correspondant respectivement aux projections des directions  $[001]_{Fe}$  et  $[001]_{GaAs}$ , existe dès que les électrons ont l'énergie minimale  $E_F$  pour entrer dans la bande de conduction de GaAs, et persiste au fur et à mesure que leur énergie augmente. Au contraire, les quatre zones de vecteurs d'onde autorisés dans Fe(001) selon le circuit  $\bar{\Gamma}\bar{M}_{Fe}$  ne se superposent pas aux densités d'états disponibles dans GaAs(001), et ce, quelle que soit l'énergie des électrons.



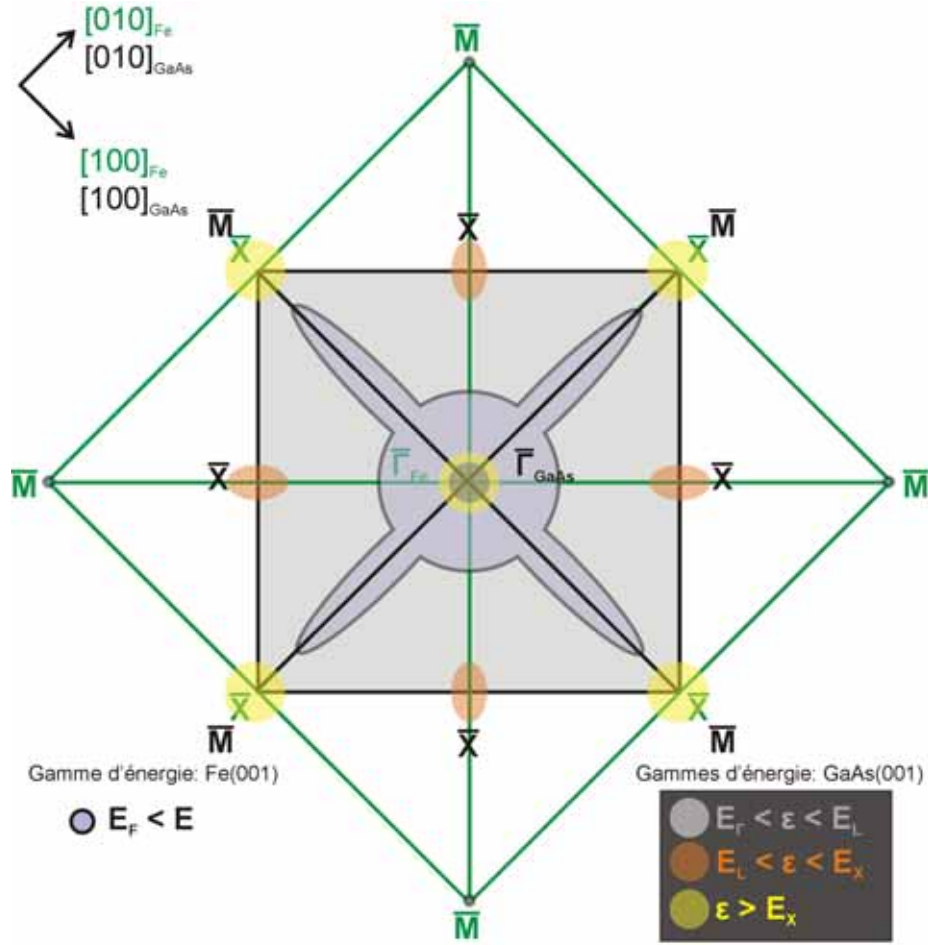


Figure 70: Superposition des zones de Brillouin 2D de Fe(001) et GaAs(001). Les densités d'états dans GaAs(001) et les zones des points  $\vec{k}$  des électrons autorisés dans Fe(001) sont indiquées par les mêmes disques que pour les figures 48 et 69, en rappelant ici les énergies des électrons correspondant à ces zones.

Les résultats sont donc les suivants:

1) le recouvrement observé aux points  $\bar{\Gamma}_{Fe}$  et  $\bar{\Gamma}_{GaAs}$  signifie que les électrons sont injectés dans la bande de conduction de GaAs(001) au point  $\Gamma$ . Au fur et à mesure que l'énergie des électrons augmente, ceux-ci accèdent à la vallée autour du point  $\Gamma$ . De plus, comme  $\bar{\Gamma}_{GaAs}$  correspond à la projection de  $[\Gamma X]_{GaAs}$ , les électrons venant du fer peuvent aussi accéder à la vallée X de GaAs(001);

2) Contrairement aux vallées  $\Gamma$  et X de GaAs(001), la vallée L n'est pas accessible aux électrons venant du fer, puisque les zones associées aux vecteurs d'onde autorisés dans Fe(001) ne joignent pas les densités d'états associées à la vallée L.

Ainsi, la structure de bande du fer sélectionne des vecteurs d'onde pour les électrons se propageant selon  $[001]_{\text{Fe}}$  tels que ceux-ci ne peuvent accéder à la vallée L de GaAs(001). Ne connaissant pas, comme pour l'or, les éléments de transition définissant la transmission des électrons à l'interface Fe/GaAs(001), ces résultats sont qualitatifs mais sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, et permettent de justifier théoriquement l'absence de la signature spectroscopique de l'injection des électrons chauds venant du fer dans la vallée L de GaAs(001) observée expérimentalement.





## **Bilan sur les systèmes Schottky**

Afin de valider le montage expérimental du BEEM, nous avons étudié, dans un premier temps, le contact Schottky modèle Au/GaAs(001). Les caractérisations de la surface par diffraction d'électrons rapides et par STM ont permis de mettre en évidence une croissance épitaxiale originale Au(110)/GaAs(001), peu étudiée dans la littérature. De plus, le système présente en surface une reconstruction Au(110)-c(2\*2). Des mesures de photoémission et diffraction de photoélectrons X permettent d'apporter des informations chimiques et structurales sur la surface: quelques 0.3 monocouches d'atomes d'As flottent à la surface de l'échantillon, de manière désordonnée; quelques 0.2 monocouches d'atomes de Ga s'organisent en surface avec les atomes d'or, de sorte à former un alliage de surface stœchiométrique AuGa. Les simulations par diffusion multiple permettent de montrer la participation de ces atomes de Ga dans la reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2) observée par RHEED et STM.

Les mesures BEEM permettent de déterminer localement la hauteur de barrière Schottky  $\Phi_{SB}$  définissant l'interface Au/GaAs(001), valeur en bon accord avec les mesures électriques intégrées spatialement. De plus, la modélisation des courbes expérimentales par un modèle de courant BEEM, couramment utilisée dans la littérature, met en évidence une signature spectroscopique de l'injection des électrons chauds dans les différentes vallées  $\Gamma$ , L et X de la bande de conduction de GaAs(001).

Dans le modèle à « électrons libres » (souvent utilisé dans la littérature), l'accès à la vallée L de GaAs(001) par des électrons chauds ayant une composante parallèle du vecteur d'onde assez importante est interprété comme la conséquence de la diffusion élastique des électrons chauds à l'interface, qui acquièrent alors une direction de vecteur d'onde aléatoire.

Comme la croissance épitaxiée de nos échantillons conduit à des interfaces de très bonne qualité, nous montrons ici que l'accès des électrons chauds à la vallée L peut être démontré en se plaçant dans un modèle différent, à « électrons de Bloch ». Nous montrons que les vecteurs d'onde autorisés pour les électrons se propageant dans le film métallique sont sélectionnés par cette structure de bande. En superposant ces vecteurs d'onde autorisés aux densités d'états accessibles dans le semiconducteur, en fonction de l'énergie des électrons, nous expliquons, de manière qualitative, la possibilité pour les électrons venant d'Au(110), d'accéder dans les vallées  $\Gamma$ , L et X de GaAs(001).

La réflexion apportée ici est fondamentalement différente des interprétations souvent mentionnées dans la littérature pour ce système Au/GaAs. Il faut toutefois noter que si cette approche théorique paraît justifiée pour des échantillons monocristallins préparés par MBE, elle ne s'applique sans doute pas à des contacts Schottky plus désordonnés, et présentant une interface incohérente à petite échelle. En particulier, les modèles de diffusion élastique semblent plus adaptés pour décrire le transport d'électrons chauds à travers les contacts Au/GaAs où la surface du semiconducteur a été préparée par attaque chimique.

De sorte à valider l'interprétation physique des spectres BEEM, nous avons étudié le système Fe(001)/GaAs(001), dont les propriétés physico-chimiques et électriques ont été développées précédemment au laboratoire. Comme pour le système Au/GaAs(001), les mesures BEEM permettent d'abord d'accéder à la hauteur de barrière Schottky locale  $\Phi_{SB}$  définissant l'interface Fe(001)/GaAs(001), en bon accord avec les mesures électriques intégrées spatialement. Les modélisations des spectres expérimentaux révèlent des contributions au courant BEEM liées aux vallées  $\Gamma$  et X de GaAs(001). Dans ce système, les électrons chauds n'accèdent pas à la vallée L de GaAs(001), se différenciant ainsi nettement

du système Au(110)/GaAs(001). L'étude théorique du contact Fe/GaAs(001) permet de déterminer les vecteurs d'onde autorisés pour les électrons se propageant dans le film Fe(001), et d'observer leur projection sur les densités d'états libres accessibles dans GaAs(001). Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'électrons susceptibles, dans cette approche, d'accéder à la vallée L, expliquant ainsi les observations expérimentales.

La comparaison des mesures BEEM réalisées sur les systèmes épitaxiés Au/GaAs(001) et Fe/GaAs(001) permet ainsi d'apporter des compléments dans la compréhension du transport d'électrons chauds à travers ce type d'hétérostructures. En particulier, cette étude met en avant la sensibilité du BEEM à la structure électronique du film métallique et de l'interface métal/semiconducteur. Cette sensibilité va au-delà d'une simple sonde des densités d'états vides du métal et du semiconducteur, le courant BEEM apportant une information angulaire conséquente sur les électrons chauds passant l'interface.



# **Chapitre VI.**

## **Etude de la barrière tunnel**

### **MgO/GaAs(001)**

## VI.1 Introduction

L'intérêt de la barrière tunnel épitaxiée de MgO pour les applications dans le domaine de l'électronique de spin porte sur diverses applications:

- D'abord dans les jonctions tunnel magnétiques où la barrière d'oxyde est insérée entre deux électrodes ferromagnétiques. Les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) formées à partir d'une barrière tunnel épitaxiée de MgO montrent un courant tunnel polarisé en spin cohérent, ainsi qu'un faible produit RA, important pour les applications. Actuellement, le record de magnétorésistance tunnel (TMR) à température ambiante est de 180 % pour les systèmes Fe/MgO/Fe [90-92] et de 600 % pour les systèmes  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}/\text{MgO}/(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$  [93,94].

- De plus, la barrière tunnel de MgO peut être utilisée dans des dispositifs à base de semiconducteurs. L'injection efficace de spin depuis un métal ferromagnétique dans un semiconducteur [95,96] est un des principaux verrous pour les développements futurs de composants de l'électronique de spin [97]. Récemment, une étude théorique a montré que l'intercalation d'une barrière tunnel entre l'électrode ferromagnétique et le semiconducteur pouvait permettre une injection tunnel de spin efficace [95]. Expérimentalement, une importante injection de spin a effectivement été obtenue à température ambiante pour le système CoFe/MgO/GaAs, avec une bonne stabilité thermique [21,98].

Tous ces résultats donnés dans la littérature montrent l'intérêt porté à la barrière tunnel épitaxiée de MgO pour le transport d'électrons dépendant du spin. Dans ce cadre, il existe un lien très étroit entre la croissance, la qualité des interfaces et la structure électronique des systèmes étudiés.

Afin de comprendre les mécanismes d'injection tunnel de spin dans ces systèmes à base de MgO, il est important de connaître précisément la structure électronique réelle du film ultramince de MgO. Plus particulièrement, alors que la considération de la bande interdite (B.I.) du MgO massif sans défauts (qui est de 7.83 eV d'après [99]) et l'hypothèse d'un niveau de Fermi du métal ancré au milieu de cette B.I. conduit à une valeur attendue pour cette hauteur de barrière tunnel aux alentours de 4 eV, les données expérimentales de la littérature [91,92,100] obtenues à partir de courbes  $I(V)$  donnent des hauteurs de barrière Fe/MgO plus faibles, entre 0.4 et 1.7 eV.

A ce stade, la question est de savoir s'il existe des défauts dans ces couches de MgO qui diminueraient cette hauteur de barrière tunnel, et si c'est le cas, quel serait leur effet sur le transport électronique dépendant du spin? Pour répondre à ces questions, il est donc nécessaire de compléter ces études en obtenant des informations sur les propriétés électroniques locales de la barrière tunnel épitaxiée de MgO.

Dans ce but, nous étudierons le système épitaxié MgO/GaAs(001) par BEEM. Avant de présenter les résultats obtenus, nous rappelons dans une première partie les caractérisations structurales et physico-chimiques réalisées précédemment sur le système dans l'équipe.

## VI.2 Caractérisations structurales et physico-chimiques

Au laboratoire, nous nous intéressons à l'injection de spin depuis une électrode ferromagnétique vers un semiconducteur via l'intercalation d'une barrière d'oxyde de MgO. Le contact tunnel MgO/GaAs(001) a été longuement étudié auparavant au laboratoire. Nous présentons ici rapidement les résultats obtenus, le lecteur pourra obtenir des informations complètes en se reportant à la thèse de J.C. Le Breton [22].

### VI.2.1 Croissance épitaxiée de la barrière tunnel de MgO/GaAs(001)

L'oxyde de magnésium présente une structure de type NaCl, les atomes d'O occupent un réseau CFC et les atomes de Mg occupent la totalité des sites octaédriques du cristal, comme présenté sur la figure 71. Le paramètre de maille de MgO est de 0.421 nm.

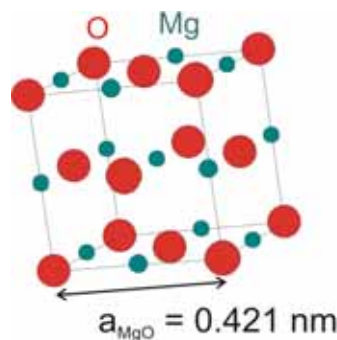


Figure 71: Maille conventionnelle de MgO

La croissance du contact MgO/GaAs(001) est réalisée dans l'enceinte de croissance MBE. La préparation du substrat GaAs(001) est identique à celle effectuée pour la croissance des contacts Schottky: on fait croître une couche tampon homoépitaxiée GaAs(001) dopée Si ( $N_D = 4.10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) d'épaisseur 1.5  $\mu\text{m}$  sur le substrat commercial monocristallin GaAs(001) dopé  $n^+$ . Ensuite, un film épais de 3.9 nm de MgO est évaporé, à température ambiante, à partir d'une poudre de MgO de haute pureté ( $> 99.99\%$ ) depuis une cellule de Knudsen chauffée entre 1510 et 1650  $^{\circ}\text{C}$ , sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de  $5.10^{-10}$  bar. L'épaisseur de la barrière d'oxyde a été choisie de sorte à optimiser l'injection de spin depuis la base Fe/MgO dans GaAs(001) [22,101].

Enfin, pour les études STM-BEEM, des plots d'Au d'épaisseur 13 nm et de diamètre 250 - 350  $\mu\text{m}$  sont déposés in situ sous masque. Le métal choisi est ici l'Au car il ne s'oxyde pas lors du transfert d'échantillons à l'air entre l'enceinte MBE et l'enceinte STM-BEEM. De plus, pour des raisons de continuité du film dans le plan (cf. partie II.4.2), l'épaisseur de métal doit être suffisamment grande pour réaliser les contacts BEEM. Comme le libre parcours moyen des électrons est plus grand pour ce métal, nous choisissons donc une électrode d'Au déposée sur MgO/GaAs(001).

La qualité de la croissance du contact MgO/GaAs(001) est contrôlée in situ par RHEED. Le dépôt de MgO sur GaAs(001) à température ambiante conduit à un film de MgO texturé (axe de texture  $[001]_{\text{MgO}}$ ). Après un recuit à 600  $^{\circ}\text{C}$ , le film devient monocristallin, la croissance est dite « cube sur cube », avec la relation d'épitaxie suivante:

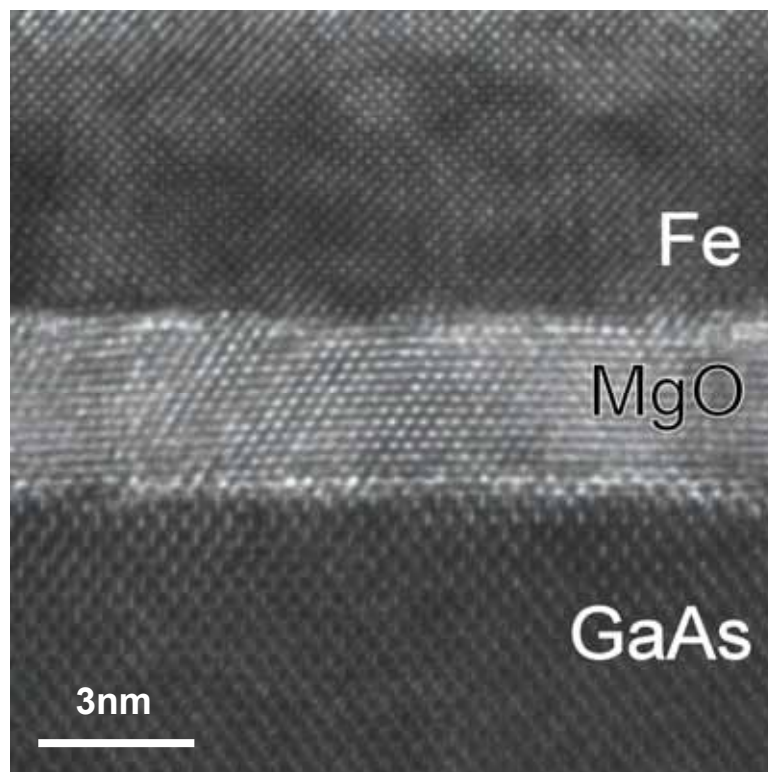


**MgO(001)[100]//GaAs(001)[100] avec un désaccord de maille de +25,5 % (6.1)**

Le fort désaccord de maille de +25.5 % correspond en réalité à ce que l'on appelle un « magic mismatch » pour lequel trois mailles de GaAs s'accordent presque parfaitement sur quatre mailles de MgO, avec un désaccord de maille réduit alors à +0.6 %.

**VI.2.2 Morphologie du contact tunnel MgO/GaAs(001)**

La morphologie de la couche de MgO a été précédemment étudiée [22] par microscopie électronique en transmission (TEM). La figure 72 présente une image TEM à haute résolution (HRTEM) obtenue dans le cas d'une croissance d'Au/Fe sur MgO/GaAs(001), après recuit à 600 °C. Le film de MgO a été ici déposé sans pression partielle d'oxygène moléculaire; son épaisseur est de 3 nm.



*Figure 72: HRTEM en tranche d'un échantillon Au/Fe/MgO(3nm)/GaAs (d'après [22])*

La barrière tunnel de MgO est continue et épitaxiée sur GaAs(001). L'épaisseur du film est relativement homogène et correspond bien à l'épaisseur visée. Une image HRTEM à plus petite échelle permet de confirmer la relation d'épitaxie de MgO(001)/GaAs(001) [22]. Par ailleurs, l'interface MgO/GaAs(001) est bien marquée. On distingue une légère zone perturbée plus claire à l'interface, susceptible de correspondre à une zone de réactivité, très localisée dans l'espace.

### VI.2.3 Caractérisation de Au/MgO/GaAs(001) par XPS: alignement des bandes

Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont permis d'étudier par XPS les alignements des structures de bande à l'interface MgO/GaAs(001) [102] et dans des jonctions tunnel métal/MgO/GaAs(001) [103].

La méthode consiste à repérer précisément par XPS la position en énergie du maximum de bande de valence (VBM) de GaAs par rapport à un niveau de cœur Ga-3d<sub>5/2</sub> sur la surface nue du substrat semiconducteur. De la même façon, on mesure ensuite la position du VBM de l'oxyde relativement au niveau de cœur O-2s sur une couche épaisse d'oxyde de magnésium. Finalement, on dépose une couche mince de 3 nm de MgO sur GaAs. Cette épaisseur est suffisamment fine pour pouvoir mesurer en photoémission un signal provenant du GaAs enterré. On mesure alors l'écart en énergie entre les deux niveaux de cœur du substrat Ga-3d<sub>5/2</sub> et de la barrière O-2s pour déterminer le décalage des bandes de valence à l'interface MgO/GaAs. Connaissant les largeurs de bandes interdites de MgO et GaAs, on en déduit la valeur de l'offset de bande de conduction. Enfin, l'électrode métallique d'Au est déposée sous forme ultra-mince sur la barrière tunnel. La position du niveau de Fermi du métal est alors déterminée relativement au niveau de cœur O-2s. Cette dernière mesure permet de déterminer la hauteur de barrière à l'interface Au/MgO.

Nous présentons ici (figure 73) le diagramme de bande obtenu pour le système Au/MgO/GaAs(001) avec une épaisseur de MgO de 3 nm, après recuit de l'échantillon à 400 °C, soit pour un échantillon identique à ceux étudiés dans la suite par BEEM.

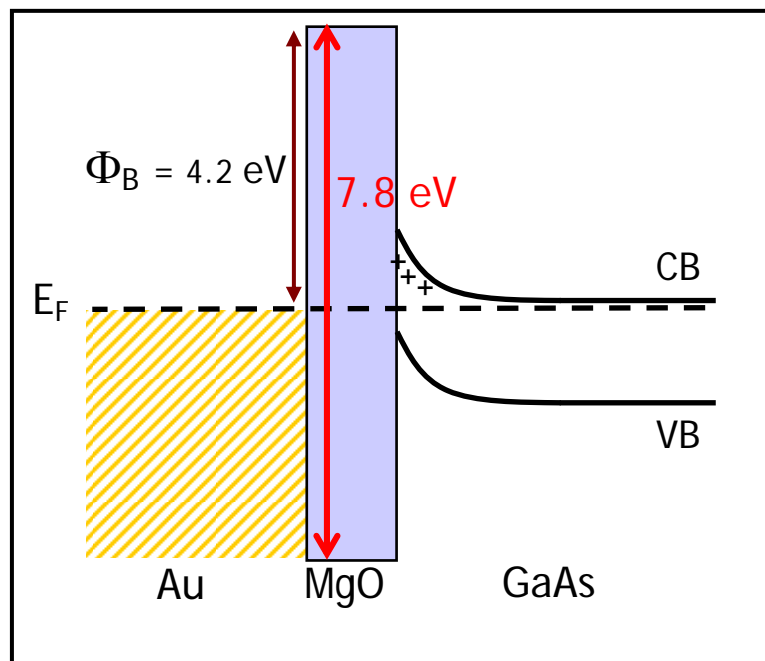


Figure 73: Diagramme de bandes de Au/MgO(3nm)/GaAs(001) après recuit à 400 °C pendant une heure, obtenu d'après [102,103].

Ici la mesure de la hauteur de barrière  $\Phi_B$  à l'interface Au/MgO est déterminée indirectement, en supposant que la bande interdite du film ultramince de MgO est égale à la bande interdite de MgO massif sans défauts, soit 7.83 eV [99]. De plus, les mesures par XPS

sont des mesures intégrées spatialement. Pour connaître précisément la structure de bande réelle de la barrière d'oxyde de MgO, des mesures locales sont nécessaires, pour vérifier l'homogénéité des propriétés électronique locales de MgO. Le BEEM, sonde locale non destructrice des interfaces enterrées, permet d'apporter ces informations complémentaires, que nous présentons dans la partie suivante.

### **VI.3 Caractérisations électroniques locales de Au/MgO/GaAs(001): BEEM**

Pour les études STM-BEEM, les échantillons sont brièvement transférés à l'air depuis l'enceinte MBE vers l'enceinte STM-BEEM.

Après réintroduction sous ultra-vide dans l'enceinte STM/BEEM, la surface d'or est nettoyée par chauffage à 350 °C pendant quatre heures. Nous avons par ailleurs constaté que ce recuit permettait de diminuer sensiblement le courant de fuite à travers la jonction, et donc d'améliorer les mesures BEEM, sans toutefois modifier les résultats présentés ci-après.

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus par BEEM, en mode imagerie et en mode spectroscopie sur le système Au(13 nm)/MgO(3.9 nm)/GaAs(001). Nous discutons ensuite les propriétés électroniques locales mises en évidence.

#### **VI.3.1 Imagerie des interfaces enterrées sur Au/MgO/GaAs(001)**

Tout d'abord, nous réalisons des mesures BEEM en mode imagerie. En enregistrant les images pour une consigne de courant tunnel  $I_T$  et une énergie des électrons  $eU_{\text{gap}}$  fixées, il est possible d'observer l'éventuelle présence de points chauds de conduction dans la couche d'oxyde, comme cela a été démontré pour des barrières tunnel d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [104].

La figure 74(a) présente une image STM de la topographie de surface, de dimensions  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ , d'Au sur MgO/GaAs(001). La figure 74(b) présente l'image des variations du courant tunnel dont la consigne est  $I_T = 20 \text{ nA}$ . La tension appliquée  $U_{\text{gap}}$  varie au cours du balayage, comme indiquée sur la figure 74(c).

Le film d'Au est continu avec un axe de texture  $[001]_{\text{Au}}$ . La surface présente des terrasses monoatomiques (001) planes et désordonnées, de largeur typique de 100 nm, ainsi que des facettes (111) bien définies. La rugosité de surface RMS mesurée est inférieure au nanomètre.

La figure 74(c) présente l'image BEEM et indique les variations de la tension tunnel appliquée  $U_{\text{gap}}$  au cours du balayage. Pour une énergie  $eU_{\text{gap}}$  des électrons égale à 0.5 eV, le courant BEEM observé est toujours quasi-nul, caractéristique d'une barrière tunnel continue à grande échelle. Ce courant quasi-nul correspond au courant de fuite des électrons thermo-excités à travers la jonction tunnel Au/MgO/GaAs(001) à température ambiante. Pour une énergie des électrons plus importante (ici 2 eV), l'image BEEM présente des contrastes de courant directement reliés aux variations du courant tunnel par rapport à la consigne donnée (cf. figure 74(b)). En comparant les images (a), (b) et (c) de la figure 74, on voit nettement que les contrastes observés pour le courant BEEM sont effectivement corrélés aux changements de la topographie où les erreurs en courant tunnel sont les plus importantes.

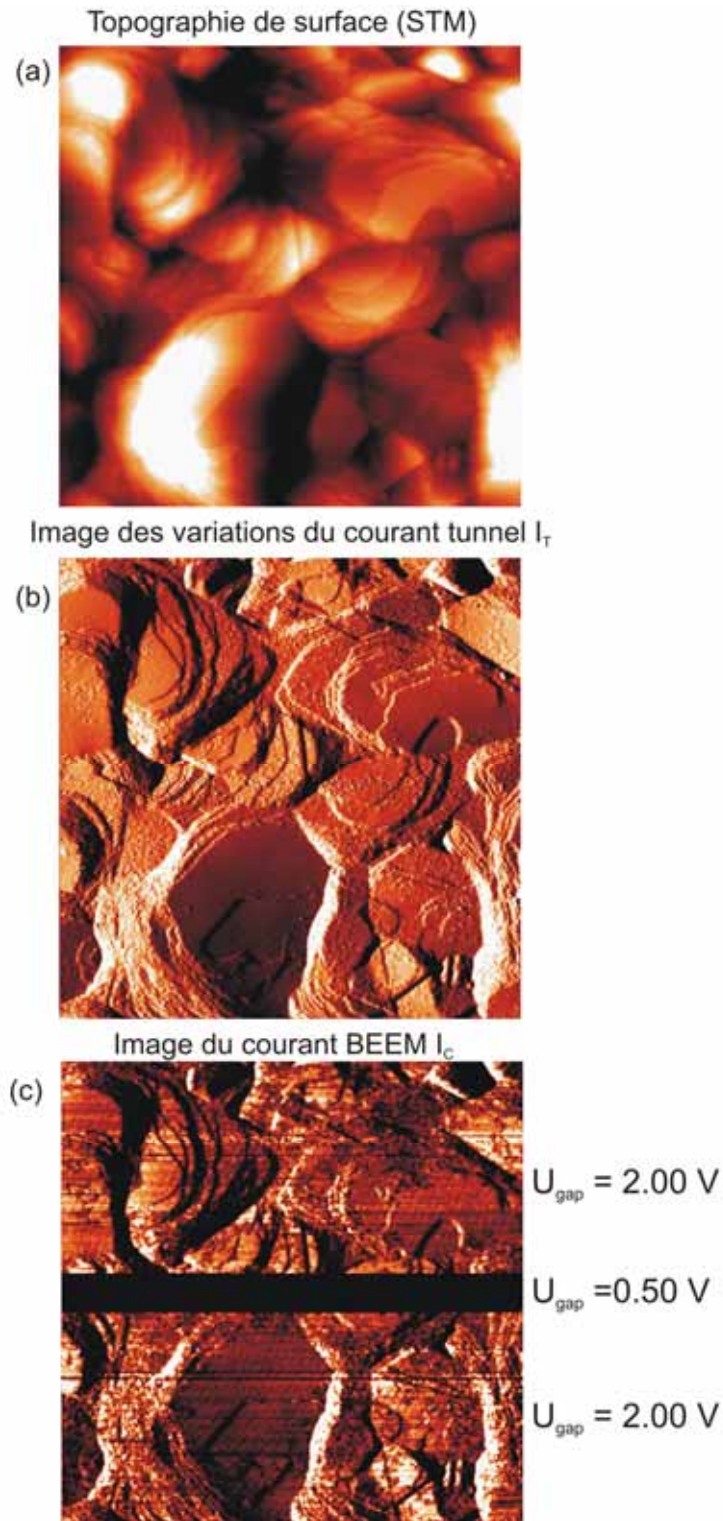


Figure 74: Images (a) de la topographie de surface, (b) des variations du courant tunnel  $I_T$  et (c) du courant BEEM obtenues sur Au(13 nm)/MgO(3.9 nm)/GaAs(001). La surface balayée est de  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ , pour une consigne de courant  $I_T = 20 \text{ nA}$ . Les échelles de couleur sont (a) 0 – 3.1 nm, (b) 5 - 32 nA et (c) 0 – 30 pA (noir: minimum, blanc: maximum). La tension  $U_{gap}$  est modifiée au cours du balayage.

En enregistrant plusieurs images BEEM à haute énergie des électrons, en différents endroits de l'échantillon, avec des dimensions allant jusqu'à  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , on observe des modulations modérées du courant BEEM  $I_C$  identiques à celles observées sur la figure 74(c). A partir de ces observations à grande échelle, on en déduit que le film de MgO de 3.9 nm est homogène et ne présente pas de points chauds de conduction (*pinholes*) pour lesquels on observerait une augmentation prononcée du courant BEEM  $I_C$ . Ces résultats sont en bon accord avec l'homogénéité structurale de la barrière tunnel révélée par l'analyse TEM.

Ces premières mesures en mode imagerie permettent d'avoir des informations qualitatives sur la barrière tunnel de MgO. Pour obtenir des informations quantitatives, il est nécessaire de travailler en mode spectroscopie.

### VI.3.2 Spectroscopie locale sur Au/MgO/GaAs(001)

Les mesures locales de spectroscopie  $I_C(U_{\text{gap}})$  permettent de réaliser une cartographie de la hauteur de barrière tunnel  $\Phi_B$  de MgO. Tous les spectres BEEM sont normalisés par rapport au courant tunnel  $I_T$  maintenu constant pendant les mesures. Sur les différents échantillons étudiés, une tendance générale s'est dégagée: deux types de spectres BEEM sont observés, le premier type ayant été obtenu pour un nombre limité de mesures, contrairement au second type qui illustre le comportement homogène de typiquement 99% de la surface des échantillons.

#### Premier type de spectres (~ 1% de la surface de l'échantillon)

Le premier type de spectres, rarement observé, est présenté sur la figure 75, pour une gamme d'énergie des électrons chauds entre 0 et 10 eV au-dessus du niveau de fermi de l'or. La courbe tracée correspond à une moyenne de 200 spectres enregistrés sur une grille de points répartis sur une surface de  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  pour une consigne de courant tunnel  $I_T = 30 \text{ nA}$ .

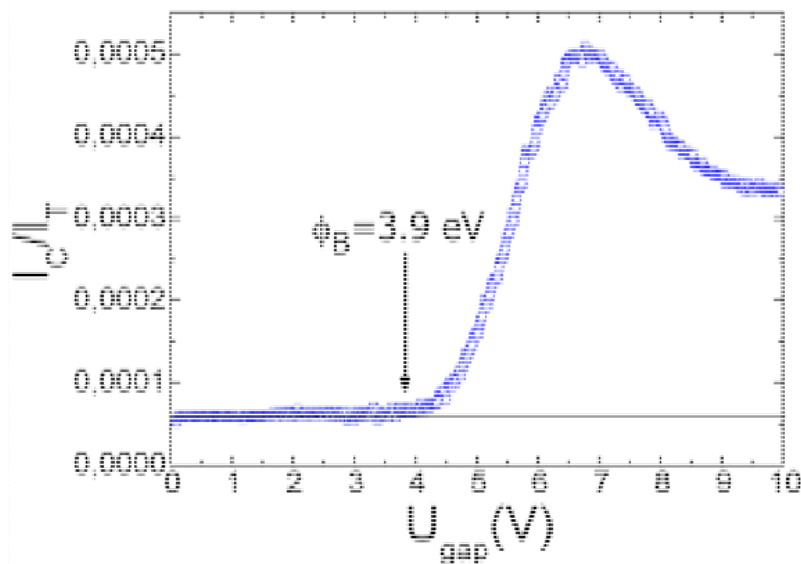


Figure 75: Moyenne de 200 spectres  $I_C(U_{\text{gap}})$  normalisés par rapport à  $I_T = 30 \text{ nA}$ , obtenus sur Au(13 nm)/MgO(3.9 nm)/GaAs(001). La valeur de  $\Phi_B$  est déterminée par une modélisation LP [28]. Ce type de spectres est rarement observé sur l'échantillon.

Aux faibles énergies  $eU_{\text{gap}}$  des électrons chauds, le courant BEEM est faible et constant, correspondant au courant de fuite des électrons thermo-excités à travers la jonction tunnel. A partir d'une certaine énergie seuil, le courant BEEM augmente significativement jusqu'à atteindre un maximum autour de 6.6 eV. Au-delà, le courant BEEM diminue progressivement.

L'énergie seuil est déterminée en modélisant la courbe par le modèle LP, permettant d'obtenir une valeur  $\Phi_B = 3.9$  eV. En comparant cette valeur à la hauteur de barrière tunnel déterminée par les mesures de photoémission, présentées dans la partie VI.2.3 de ce chapitre, on peut deviner que l'énergie seuil correspond ici à la hauteur de barrière tunnel  $\Phi_B$  définissant l'interface Au/MgO. Pour des énergies supérieures, les électrons chauds sont injectés dans la bande de conduction de MgO, ce qui correspond à l'augmentation significative du courant BEEM observée au-delà de 3.9 eV.

A partir de 6.6 eV, le courant BEEM diminue de manière assez marquée. Cette observation a déjà été reportée dans la littérature pour des barrières de SiO<sub>2</sub> [105] et a été interprétée comme étant due à la diffusion dominante des électrons chauds avec les phonons acoustiques de l'oxyde, qui conduit à la rétrodiffusion d'une partie des électrons chauds dans le métal et donc la réduction de l'intensité du courant BEEM.

La valeur locale de hauteur de barrière  $\Phi_B = 3.9 \pm 0.1$  eV obtenue par BEEM sur ces zones localisées de l'échantillon est donc voisine de la mesure intégrée spatialement  $\Phi_B = 4.2 \pm 0.1$  eV obtenue par photoémission. Par ailleurs, cette mesure de photoémission repose sur l'hypothèse d'une couche nanométrique de MgO présentant la bande interdite du matériau massif. Les mesures BEEM montrent donc que cette hypothèse assez forte est vérifiée au moins localement: dans quelques zones de l'échantillon, on mesure par BEEM une hauteur de barrière tunnel en accord avec les propriétés attendues pour le matériau MgO parfait. Expérimentalement, nous montrons que cette condition est rare, du fait qu'on observe rarement une hauteur de barrière tunnel à  $\Phi_B = 3.9 \pm 0.1$  eV.

### **Second type de spectres (~ 99% de la surface de l'échantillon)**

En général, on observe de manière homogène à la surface de l'échantillon un second type de spectres, comme présenté sur la figure 76. La courbe tracée correspond à une moyenne de 200 spectres enregistrés sur une grille de points répartis sur une surface de 400\*400 nm<sup>2</sup> pour une consigne de  $I_T = 24.5$  nA.

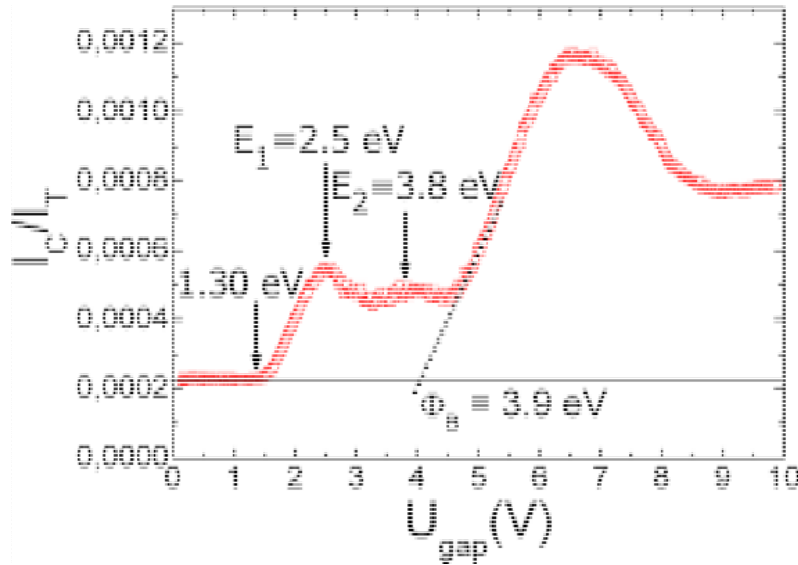


Figure 76: Moyenne de 200 spectres  $I_C(U_{gap})$  normalisés par rapport à  $I_T = 24.5 \text{ nA}$ , obtenus sur Au (13 nm)/MgO (3.9 nm)/GaAs(001). Ce type de spectres est observé majoritairement sur l'échantillon ( $\sim 99\%$ ).

Contrairement à la courbe de la figure 75, le courant BEEM est non nul en-dessous de 3.9 eV. Un premier seuil apparaît dès 1.30 eV comme déterminé par une modélisation LP [28]. A partir de cette énergie seuil, le courant BEEM augmente puis présente deux pics  $P_1$  et  $P_2$  assez marqués autour des énergies  $E_1 = 2.5 \text{ eV}$  et  $E_2 = 3.8 \text{ eV}$ . Après ces deux pics, on retrouve à haute énergie une forme de courbe similaire à la figure 75: le courant BEEM augmente linéairement et de façon importante à partir de 4.1 eV, connaît un maximum voisin de 6.6 eV puis décroît comme précédemment. Une simple extrapolation linéaire du signal BEEM en-deçà de 4.1 eV coupe l'axe horizontal à 3.9 eV.

La seconde augmentation marquée du courant BEEM au-delà de 4.1 eV peut donc être interprétée à nouveau comme l'injection du courant d'électrons chauds dans la bande de conduction de MgO, en bon accord avec les résultats de photoémission. De même, comme précédemment, on observe à 6.6 eV la conséquence du caractère dominant des diffusions électron-phonon dans l'oxyde à haute énergie. Cette seconde signature spectroscopique BEEM observée se différencie donc de la précédente par l'existence de canaux de conduction permettant le transport d'électrons chauds pour des énergies inférieures au minimum de bande de conduction de MgO.

Cette courbe est représentative de l'ensemble des mesures réalisées, pour lesquelles on mesure des spectres avec cette forme plus ou moins structurée sous le minimum de la bande de conduction de MgO. Seules les intensités des deux pics observés varient d'un endroit à l'autre de l'échantillon.

Nous allons maintenant discuter ces résultats.



### VI.3.3 Discussion

Il s'agit ici de comprendre la détection d'un signal BEEM structuré (pics  $P_1$  et  $P_2$ ) pour des énergies inférieures à la hauteur de barrière tunnel  $\Phi_B$  définissant l'interface Au/MgO, observée sur la moyenne des spectres BEEM de la figure 76. Pour cela, nous avons considéré plusieurs hypothèses.

Tout d'abord, l'observation d'un courant BEEM pour  $eU_{\text{gap}} < \Phi_B$  ne peut être interprétée en termes de passage par effet tunnel des électrons balistiques à travers la barrière de MgO. En effet, le courant d'électrons balistiques atteignant l'interface Au/MgO après la traversée de 13 nm d'Au est de l'ordre de quelques pico-Ampères. L'atténuation supplémentaire de ce faible signal par effet tunnel à travers une barrière d'épaisseur 3.9 nm conduit à un courant très faible, en dessous de la limite de détection de l'électronique du microscope.

Une seconde hypothèse consisterait à considérer un effet tunnel résonnant des électrons balistiques sur les états discrets développés au-dessus du niveau de Fermi dans le puits quantique d'Au confiné entre le vide et le MgO, comme schématisé sur la figure 77. Toutefois, l'épaisseur métallique utilisée ici (13 nm) est importante et exclut a priori la formation d'états stationnaires dans le film d'or.

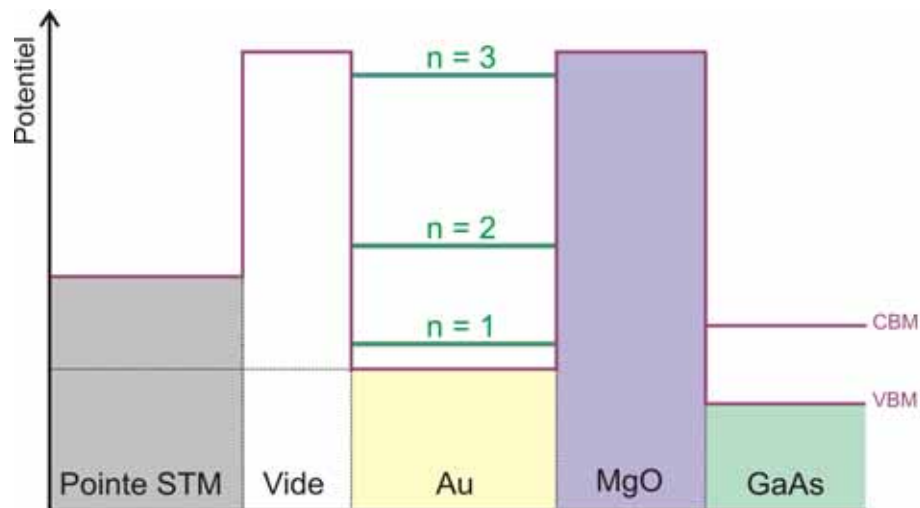


Figure 77: Paysage de potentiel vu par les électrons dans le cas d'un puits quantique d'Au entre le vide et MgO, présentant  $n$  états quantiques discrets.

Finalement, le courant BEEM mesuré pour des énergies des électrons inférieures à  $\Phi_B$  est attribué à la présence d'états électroniques dans la partie supérieure de la bande interdite de l'oxyde, ouvrant de nouveaux canaux de conduction pour les électrons chauds arrivant à l'interface Au/MgO.

La forme structurée observée pour le signal BEEM (pics  $P_1$  et  $P_2$ ) suggère que ces états électroniques sont reliés à des états de défauts dans la couche de MgO. L'origine éventuelle de la présence de ces défauts est liée aux conditions de croissance des films ultramincs de MgO déposés ici sous UHV, à partir d'une poudre de MgO stœchiométrique. Les films déposés sont, en effet, déficients de manière homogène en oxygène [91]. Cette déficience en oxygène n'étant pas détectée par les mesures XPS (on n'observe pas de différence pour le rapport des signaux Mg-2s/O-2s mesuré sur un monocristal de MgO ou sur un film obtenu par



évaporation), la quantité de lacunes d'oxygène peut être estimée comme étant de l'ordre d'un pourcent atomique du film de MgO, ce qui correspond à une concentration de défauts de  $5.10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Cette faible concentration est suffisante pour créer un continuum d'états de défauts dans la bande interdite de MgO.

Pour une lacune unique, les calculs de structure électronique conduisent à deux états d'énergie de défauts, localisés dans le haut de la bande interdite de MgO [106]. On peut donc ici s'attendre à la formation d'une bande d'états de défauts située dans le haut de la bande interdite associée aux lacunes d'oxygène. Le transport d'électrons chauds à travers cette bande d'états de défauts explique le courant BEEM significatif mesuré dans la bande interdite de MgO.

L'interprétation donnée ici est étayée par des mesures récentes réalisées par spectroscopie à effet tunnel (STS) sur des films de MgO sous-stœchiométriques en oxygène, déposés par pulvérisation cathodique [107]. Pour ces films, une densité d'états dans le haut de la bande interdite de l'oxyde, avec une forme structurée présentant deux maxima, est observée, en bon accord avec nos mesures BEEM.

Enfin, la conséquence majeure de la présence de ces états de défauts mis en évidence par BEEM est la forte diminution de la hauteur de barrière tunnel  $\Phi_B$  de MgO observée expérimentalement à 1.30 eV (cf. figure 76), en bon accord avec les hauteurs de barrière déduites des mesures courant-tension sur les jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe [91,92].

## VI.4 Conclusion

Le système Au/MgO/GaAs(001) étudié par BEEM a permis de déterminer localement les propriétés électroniques de la barrière tunnel de MgO [108]. Dans un premier temps, la cartographie des interfaces enterrées a permis de montrer la continuité et l'homogénéité du film de MgO à grande échelle, sans détection de points de forte conduction.

De plus, les mesures de spectroscopie locale (BEES) ont révélé deux types de spectres différents:

- rarement, on mesure des spectres BEEM présentant une hauteur de barrière tunnel  $\Phi_B$  à 3.9 eV, en accord avec les mesures précédentes de photoémission prenant en compte la largeur de la bande interdite de MgO massif sans défauts [102,103];

- en général, un courant BEEM significatif pour des électrons d'énergie située en-dessous de  $\Phi_B$  est observé. Ce signal est attribué au transport d'électrons chauds dans des canaux de conduction situés dans le haut de la bande interdite de MgO, associés à la présence de défauts créés pendant la croissance du film de MgO [91]. Ces défauts correspondent à des lacunes d'oxygène, dont la répartition est assez homogène sur l'échantillon, et induisent la création de bandes d'états de défauts situées dans la bande interdite de l'oxyde. Expérimentalement, on observe alors une forte diminution de la hauteur de barrière tunnel Au/MgO réduite à 1.3 eV. Ce résultat est en bon accord avec les données expérimentales obtenues dans la littérature pour les hauteurs de barrière tunnel sur Fe/MgO [91,92]. Cette étude démontre la sensibilité du BEEM à des faibles concentrations volumiques de défauts dans la barrière d'oxyde.

A ce stade, il serait maintenant important de vérifier que ces états de défauts, centres de diffusion potentiels, ne réduisent pas la polarisation en spin du courant d'électrons injectés à travers les jonctions tunnel magnétiques. Dans ce cadre, nous souhaitons réaliser des mesures BEEM sous champ magnétique sur des systèmes de type Fe/MgO/Fe (collaboration avec F. Bonell et S. Andrieu, L.P.M., Nancy), afin de caractériser l'influence de ces états de défauts sur le transport d'électrons chauds dépendant du spin. Les premiers tests réalisés sur des jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe déposées sur substrat de MgO ont montré la difficulté technique de ces mesures, particulièrement en raison du fort courant de fuite de ces jonctions lié à leurs faibles résistances. L'alternative envisagée consiste à déposer ces jonctions sur substrat de GaAs.



**Chapitre VII.  
Perspectives:  
étude de la vanne de spin  
Fe/Au/Fe/GaAs(001) par BEEM**

Le développement rapide de l'électronique de spin depuis les années 80 a démontré l'intérêt technologique des systèmes de type vannes de spin constituées de deux électrodes ferromagnétiques (FM) séparées par une couche non magnétique (NM). La magnétorésistance géante (GMR) observée en régime diffusif à travers ces trilocales [14,109] a ouvert la voie à la réalisation de capteurs de champs magnétiques ultra-sensibles qui ont révolutionné la technologie du stockage de l'information. Plus récemment, les propriétés de transport d'électrons chauds polarisés en spin à travers ces systèmes ont permis la réalisation de transistors de spin à électrons chauds (transistor à vanne de spin), démontrant la faisabilité technologique d'un transistor basé sur la manipulation de courants de spin [110-112]. La compréhension des propriétés de magnéto-transport à travers ces hétérostructures magnétiques doit s'appuyer sur une sonde expérimentale locale de leurs propriétés électroniques dépendantes du spin.

## VII.1 Introduction: BEEM et magnétisme

Dans ce cadre, W.H. Rippard et R.A. Buhrman ont modifié la technique BEEM de sorte à observer des contrastes magnétiques liés à la GMR dans des systèmes de type vannes de spin, plus particulièrement des multicouches Co/Cu/Co [12,13]. Le principe de la mesure du courant BEEM est identique, la seule modification apportée est la présence d'un électro-aimant, permettant d'appliquer un champ magnétique sur l'échantillon, avant ou pendant les mesures BEEM. Le BEEM ainsi modifié permet d'obtenir des images de contrastes magnétiques dans le volume des films minces des systèmes à vannes de spin, avec une haute résolution spatiale.

Comment observer des contrastes magnétiques par BEEM avec une pointe STM non magnétique? On réalise une mesure locale de magnéto-transport d'électrons chauds à travers une vanne de spin. Localement, le courant d'électrons chauds mesuré à travers la structure va être simplement modulé par le phénomène de magnétorésistance géante. Le signal BEEM mesuré devient alors sensible au transport dépendant du spin. En considérant le modèle à deux courants, introduit par N.F. Mott [113,114], le principe des mesures de contrastes magnétiques par BEEM est présenté sur la figure 78 (d'après [12]).

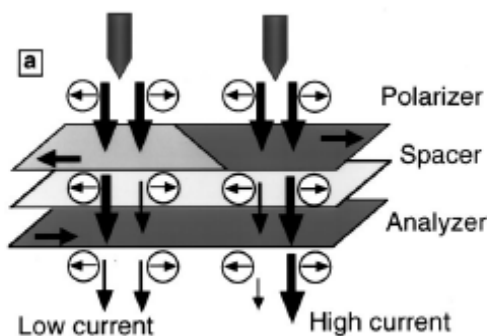


Figure 78: Schéma du modèle à deux courants pour la GMR sur une vanne de spin montrant des variations de courant BEEM directement reliées à l'orientation des aimantations respectives des deux couches ferromagnétiques (d'après [12]).

Le courant d'électrons chauds non polarisé en spin, émis par la pointe STM, se propage dans le premier film ferromagnétique, présentant une aimantation dans le plan. Le libre parcours moyen des électrons est différent selon l'orientation de leur spin par rapport à

l'aimantation du film. Par convention, on note  $\lambda_{\uparrow}$  le libre parcours moyen des électrons ayant leur spin parallèle avec l'aimantation locale du film FM (spin « up »), et  $\lambda_{\downarrow}$  le libre parcours moyen des électrons ayant leur spin antiparallèle à l'aimantation locale du film FM (spin « down »). En général, on a:

$$\lambda_{\uparrow} > \lambda_{\downarrow}$$

L'atténuation du courant d'électrons chauds dans le film FM est donc plus forte si le spin des électrons est antiparallèle à l'aimantation de la couche. A la sortie du film, le courant est alors polarisé en spin, le courant d'électrons de spin « up » étant plus important que celui d'électrons de spin « down ». La première couche magnétique joue ainsi le rôle de polariseur de spin. A l'interface métal FM/ métal NM, la transmission est aussi dépendante du spin des électrons. Ensuite, la propagation des électrons dans le film NM (ou *spacer*) est identique pour les deux courants d'électrons de spins « up » et « down », présentant un libre parcours moyen équivalent. Enfin, le deuxième film FM joue le rôle d'analyseur de spin. A nouveau, les électrons de spin « up » (orientation du spin par rapport à l'aimantation du film traversé) subissent moins de diffusions dans le film que les électrons de spin « down », créant ainsi une différenciation entre les deux courants.

Si l'aimantation respective des deux couches est dans la même direction sur l'ensemble de l'échantillon, le courant BEEM collecté à l'arrière de l'échantillon sera identique sur l'ensemble des mesures. Pour observer des contrastes, il faut que l'alignement relatif des aimantations des deux films FM varie. La figure 78 présente en effet des variations de courant BEEM (faible ou fort courant) liées à la configuration antiparallèle ou parallèle des deux aimantations. Ainsi, le phénomène de GMR pour les électrons chauds permet de transformer le BEEM en une technique d'imagerie magnétique. On parle alors de BEMM (Ballistic Electron Magnetic Microscopy).

Les mesures BEEM réalisées sur les systèmes multicouches Co/Cu/Co [12,13,16,115,116] ont ainsi permis de montrer l'intérêt de la technique BEEM, qui permet d'imager des domaines et des parois magnétiques dans le volume des films minces, et d'étudier leur évolution sous champ magnétique. De plus, l'analyse des données permet de remonter aux libres parcours moyens dépendants du spin des électrons,  $\lambda_{\uparrow}$  et  $\lambda_{\downarrow}$ , dans la gamme d'énergie 0 – 10 eV.

Afin d'étudier le transport d'électrons chauds dépendant du spin dans des systèmes à vannes de spin, nous avons mis en place un aimant à la tête du microscope, permettant d'appliquer des champs magnétiques dans le plan de nos échantillons (cf. détails partie II.4.3). Les multicouches étudiées ici sont Fe/Au/Fe sur GaAs(001).

Dans un premier temps, nous présentons les différentes étapes de croissance du système Fe/Au/Fe/GaAs(001), puis nous nous intéresserons aux propriétés magnétiques des couches ferromagnétiques. Enfin, nous présenterons les premiers résultats avec des contrastes magnétiques observés par BEEM.

## VII.2 Croissance de Au/Fe/Au/Fe sur GaAs(001): caractérisations par STM

Chaque étape de la croissance de la vanne de spin Au/Fe/Au/Fe/GaAs(001) a été observée par STM.

### Fe(1nm)/GaAs(001): première électrode ferromagnétique (*analyseur*)

La première électrode de fer déposée a une épaisseur de 1 nm. Les images de la topographie de la surface à différentes échelles sont présentées sur les figures 79(a) et (b). La morphologie de la surface est similaire à celle observée dans la partie V.1 du manuscrit, correspondant à une croissance épitaxiée du film de Fe(001)/GaAs(001) (cf. relation d'épitaxie (5.1)). On observe des îlots de dimensions de 5 à 10 nm de côté, qui coalescent le long de la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$  du substrat sous-jacent, correspondant à la direction d'alignement des dimères d'As de la surface GaAs(001) reconstruite. La surface de fer est plane à grande échelle et présente une rugosité quadratique moyenne de 0.2 nm (indiquée pour les deux surfaces dans le tableau V).

### Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001): couche non magnétique (*spacer*)

Afin de séparer les deux électrodes de fer ferromagnétiques formant la vanne de spin, il est nécessaire de faire croître entre ces deux films, un film non magnétique d'or, d'une épaisseur suffisamment importante afin de limiter le couplage entre les aimantations des films ferromagnétiques. On dépose ainsi un film d'Au de 3 nm sur la première électrode de fer. Les images STM de la topographie de surface et des variations du courant tunnel, à différentes échelles, sont respectivement indiquées sur les figures 79(c) et (d). A grande échelle, on observe des terrasses carrées, de tailles moyennes entre 5 et 10 nm de côté, comme pour les îlots de fer précédemment observés. La rugosité quadratique moyenne de la surface est de 0.1 nm, correspondant à une rugosité pic à pic de 0.4 nm, révélant une surface d'or relativement plane.

La croissance d'un film d'or sur Fe(001) suit la relation d'épitaxie suivante [83]:

$$\text{Au}(001)[100]//\text{Fe}(001)[110] \text{ avec un désaccord de maille de } -0.3 \% \quad (7.1)$$

Le faible désaccord de maille favorise la croissance du film Au(001) sur Fe(001), avec une rotation du réseau CFC d'Au de  $45^\circ$  par rapport au réseau CC du fer.

En repérant les différentes directions cristallographiques de l'or par rapport au film de fer sous-jacent, on peut montrer que les bords des terrasses observées sont orientées selon les directions  $[110]_{\text{Au}}$  et  $[1-10]_{\text{Au}}$ , repérées par des flèches vertes sur la figure 79(d).

A plus petite échelle, on observe un arrangement atomique à la surface de ces terrasses qui présente une maille carrée dont les côtés (selon  $[110]_{\text{Au}}$  et  $[1-10]_{\text{Au}}$ ) sont environ deux fois plus grands que la maille élémentaire d'Au(001). Il s'agit d'une reconstruction  $(2 \times 2)$  de la surface Au(001), non mentionnée, à notre connaissance, dans la littérature. Nous nous ne sommes pas focalisés sur cette reconstruction de surface de manière plus détaillée, mais il est possible que les atomes d'As qui flottent à la surface du fer sous-jacent aient diffusé jusqu'à la surface d'Au pour former cette reconstruction  $(2 \times 2)$ . A contrario, on peut exclure la présence d'atomes de Ga en surface, ceux-ci ne diffusant pas à travers la première électrode de fer.

Il faut noter qu'on n'observe pas la reconstruction (1\*5) souvent observée dans la littérature [83,117] pour ce type de surface Au(001).

Par ailleurs, on remarque à la surface (cf. figure 79(d)) des formes très allongées (rectangulaires) non résolues, régulièrement réparties sur l'ensemble de l'échantillon. Ces formes sont toujours alignées selon les directions de haute symétrie d'Au,  $[110]_{\text{Au}}$  et  $[1-10]_{\text{Au}}$ .

**Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001): deuxième électrode ferromagnétique (polariseur)**

La surface de la deuxième électrode ferromagnétique correspondant à un film de fer de 1 nm est observée sur les images STM de la topographie de surface, présentées sur les figures 79(e) et (f). La morphologie du film est similaire à celle de la première électrode FM, avec une rugosité quadratique moyenne de 0.13 nm, et la présence d'îlots de tailles similaires (5-10 nm de côté), dont le recouvrement est plus important selon la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . Le film de fer croît selon la face Fe(001) sur Au(001), avec une nouvelle rotation de  $45^\circ$  du réseau CC du fer, sur le réseau CFC d'Au, conduisant à la relation d'épitaxie suivante [118,119]:

$$\text{Fe}(001)[110]//\text{Au}(001)[100] \text{ avec un désaccord de maille de } +0.3 \% \quad (7.2)$$

**Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001): cap d'or sur la vanne de spin**

Enfin, un dernier film d'Au est déposé sur la vanne de spin, d'épaisseur de 2 nm, pour éviter l'oxydation de l'électrode supérieure au cours du temps. Les images STM de la topographie de surface et des variations du courant tunnel sont présentées sur les figures 79(g) et (h).

En comparant les figures 79(g) et (c), on voit très clairement que la morphologie de surface est identique et que la croissance sur Fe(001) qui suit la même relation d'épitaxie (7.1). On calcule une rugosité quadratique moyenne identique, de 0.1 nm typiquement (cf. tableau V). Des terrasses carrées sont visibles, avec des bords alignés selon les directions  $[110]_{\text{Au}}$  et  $[1-10]_{\text{Au}}$ . A plus petite échelle, on retrouve la même reconstruction de surface que précédemment, à savoir Au(001)-(2\*2). On note cependant ici que nous n'observons plus les rectangles non définis (cf. figure 79(d)) observés sur la surface Au(001)/Fe(001)/GaAs(001).

Image STM	Dimensions (nm <sup>2</sup> )	Echelle de couleurs (min.: noir, max.: blanc)	U <sub>gap</sub> (V)	I <sub>T</sub> (nA)	Rugosité quadratique moyenne (nm)
(a)	100*75	0 – 0.61 nm	0.286	1.93	0.205
(b)	40*40	0 – 0.48 nm	0.790	0.089	0.159
(c)	75*75	0 – 0.32 nm	-0.606	0.91	0.108
(d)	30*30	0.52 – 1.10 nA	-0.606	0.91	0.075
(e)	100*100	0 – 0.39 nm	0.058	3.78	0.133
(f)	50*50	0 – 0.38 nm	0.172	1.41	0.127
(g)	100*100	0 – 0.34 nm	0.112	13.05	0.112
(h)	30*30	2.45 – 3.60 nA	-0.094	3.12	0.100

Tableau V: Dimensions et paramètres de mesure associés aux images STM de la figure 79.



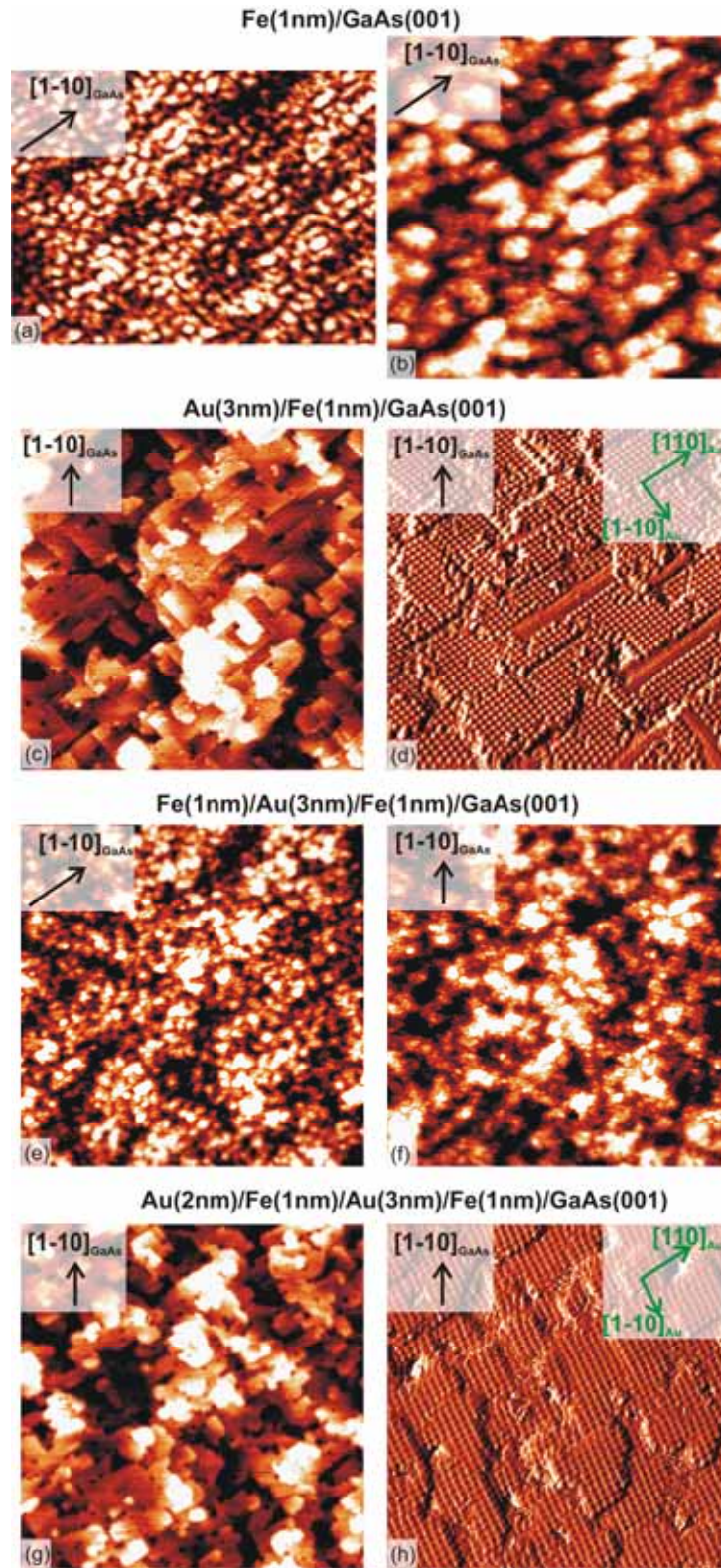


Figure 79: Images STM de la topographie de surface (a),(b),(c),(e),(f),(g) et des variations de courant tunnel (d) et (h), à chaque étape de la croissance du système  $Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001)$ . La direction  $[1-10]$  du substrat GaAs(001) est indiquée. Les paramètres de mesure et les dimensions des images sont donnés dans le tableau V.

Les caractérisations des surfaces de chaque film métallique du système Au/Fe/Au/Fe/GaAs(001) permettent de vérifier la qualité des surfaces, planes et épitaxiées, les films étant tous orientés (001).

## VII.3 Propriétés magnétiques des électrodes ferromagnétiques de fer

### VII.3.1 Rappels sur les propriétés magnétiques de Fe/GaAs(001)

Les propriétés d'anisotropie magnétique des films de fer sur GaAs(001) ont été étudiées précédemment dans les références [50,87] dont les résultats principaux sont brièvement rappelés ici.

Selon l'épaisseur du film de fer déposé sur GaAs(001), les anisotropies magnétiques sont différentes:

- aux faibles épaisseurs de fer ( $< 2$  nm), l'anisotropie magnétique uniaxiale est dominante, avec un axe de facile aimantation selon  $[110]_{\text{GaAs}}$ . L'origine de l'anisotropie uniaxiale est ici purement interfaciale et provient de la non-équivalence des directions  $[110]$  et  $[1-10]$  du point de vue des liaisons chimiques Fe/GaAs à l'interface, conduisant à une symétrie d'ordre 2.
- pour les épaisseurs de fer plus importantes, l'anisotropie magnétique biaxiale est dominante, avec des axes de facile aimantation selon les directions  $[100]$  et  $[010]$  du fer. Ces propriétés sont typiques de films de fer épais, la contribution de l'interface devenant négligeable par rapport au volume.

Par ailleurs, il est important de noter qu'il n'existe pas de couche non-magnétique à l'interface Fe/GaAs(001) [120].

Pour la structure vanne de spin étudiée ici, nous nous attendons donc à une première électrode de fer présentant une anisotropie uniaxiale dominante. La seconde électrode de fer, déposée sur la couche séparatrice d'or, est elle plutôt attendue avec une anisotropie biaxiale dominante.

### VII.3.2 Mesures MOKE sur les deux électrodes de fer de la vanne de spin

Des caractérisations magnétiques sont nécessaires pour comprendre le transport dépendant du spin à travers la vanne de spin Fe/Au/Fe/GaAs(001). Elles sont réalisées par des mesures d'effet Kerr magnéto-optique (MOKE) en géométrie longitudinale.

#### Principe des mesures MOKE

Il s'agit d'étudier les modulations de la polarisation d'une onde lumineuse en fonction de l'état magnétique de l'échantillon. Le montage est constitué d'un laser émettant à  $\lambda = 633$  nm, suivi d'un polariseur qui fixe l'état de polarisation de l'onde, choisie perpendiculaire au plan d'incidence. Un champ magnétique, d'intensité et de directions variables, est appliqué dans le plan de l'échantillon et le plan d'incidence de l'onde lumineuse. L'onde lumineuse réfléchie à la surface de l'échantillon traverse un modulateur photoélastique puis un polariseur, qui sert d'analyseur. Le signal est ensuite détecté par une photodiode. Les mesures sont réalisées à l'air et à température ambiante. Les détails de la technique sont décrits dans les références [26,50].

La figure 80 présente le cycle MOKE obtenu pour la première électrode FM formant la vanne de spin, Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001), pour un champ magnétique appliqué selon la direction  $[1-10]_{\text{Fe}}$ . En ordonnée, le signal est proportionnel à la projection de l'aimantation de la couche magnétique sur la direction du champ appliqué.

L'allure de la courbe montre un comportement d'aimantation typiquement lié à une anisotropie uniaxiale. L'aimantation sature pour des champs magnétiques de l'ordre de 0.15 T. L'axe  $[1-10]_{\text{Fe}}$  est un axe difficile pour l'aimantation de la couche, ce qui est en bon accord avec les propriétés magnétiques de Fe/GaAs(001) rappelées dans la partie VII.3.1.

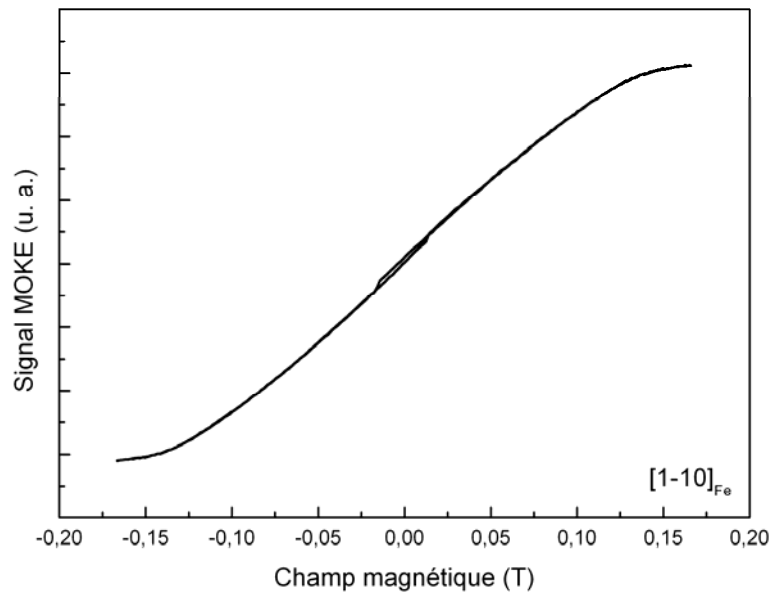


Figure 80: cycle MOKE obtenu sur Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001) pour un champ magnétique appliqué selon la direction  $[1-10]_{\text{Fe}}$ , axe de difficile aimantation pour le film de fer présentant une anisotropie magnétique uniaxiale.

La figure 81 présente les cycles MOKE obtenus sur la vanne de spin Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001), pour un champ magnétique appliqué selon la direction  $[1-10]_{\text{Fe}}$  (figure 81(a)) ou selon la direction  $[110]_{\text{Fe}}$  (figure 81(b)).

Le cycle MOKE de la figure 81(a) présente trois régimes différents:

- aux faibles champs magnétiques (en valeur absolue, gamme 0 – 0.025 T), le signal MOKE augmente rapidement avec l'amplitude du champ magnétique;
- aux champs magnétiques intermédiaires (en valeur absolue, gamme 0.025 – 0.120 T), le signal MOKE augmente de manière quasi-linéaire avec les champs magnétiques croissants;
- enfin, pour des champs magnétiques supérieurs à 0.120 T (en valeur absolue), le signal MOKE sature.

Le cycle MOKE de la figure 81(b) montre un comportement différent: dès l'application d'un champ magnétique, le signal MOKE augmente très fortement et présente une saturation pour de faibles champs magnétiques.

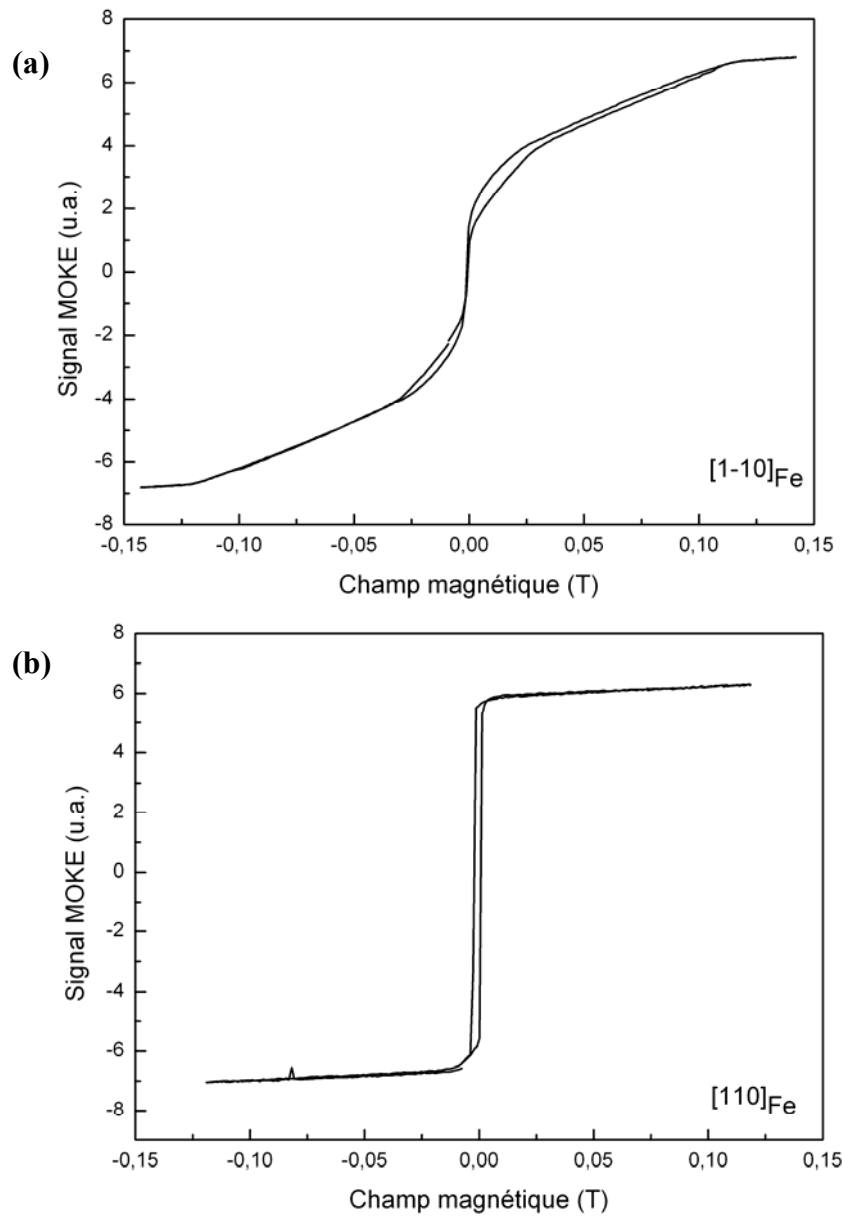


Figure 81: Deux cycles MOKE obtenus sur  $Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001)$ , pour un champ magnétique appliqué selon les directions (a)  $[1-10]_{Fe}$  et (b)  $[110]_{Fe}$ .

Afin d'interpréter les observations MOKE sur le système vanne de spin, il est nécessaire de modéliser le comportement de chacune des aimantations des films de fer. Pour cela, le système modélisé repose sur plusieurs hypothèses:

- le film de fer en contact avec le substrat de GaAs(001) (par la suite, nous numérotions cette électrode inférieure par Fe1) présente une anisotropie uniaxiale pure, avec un axe de facile aimantation selon  $[110]_{Fe}$  (comportement similaire au film de fer dans le système Au/Fe/GaAs(001));

- le film de fer déposé sur le film d'Au (par la suite, nous numérotons cette électrode supérieure par Fe2) présente une anisotropie biaxiale pure, avec des axes de facile aimantation selon les directions  $[100]_{\text{Fe}}$  et  $[010]_{\text{Fe}}$ ; son champ coercitif est considéré nul.
- la rotation des aimantations dans chaque couche en fonction du champ appliqué est supposée réversible et uniforme (pour des champs magnétiques non nuls);
- nous supposons que les aimantations à saturation (notées  $M_S$ ) des deux films de fer sont identiques et qu'elles donnent les mêmes contributions au signal MOKE total.

Les configurations magnétiques de chacune des électrodes de fer sont schématisées sur la figure 82. Les axes de facile aimantation sont indiqués par l'abréviation E.A. et les axes de difficile aimantation par l'abréviation H.A.

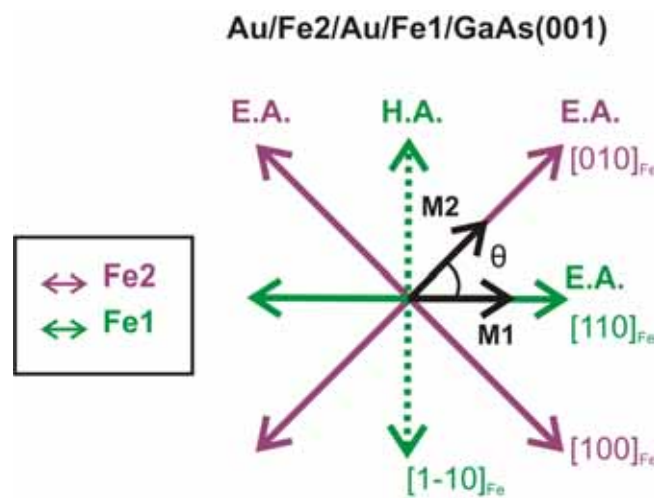


Figure 82: Schéma des axes de facile aimantation (E.A.) et de difficile aimantation (H.A.) pour les films de Fe1 (anisotropie uniaxiale) et Fe2 (anisotropie biaxiale). Exemple de configuration magnétique, avec un angle de  $45^\circ$  entre les aimantations  $M_1$  (Fe1) et  $M_2$  (Fe2) pour un champ magnétique appliqué nul.

A partir de ces hypothèses, il est possible de modéliser les courbes d'aimantation pour le système  $\text{Au/Fe2/Au/Fe1/GaAs(001)}$ , en calculant la projection de chacune des aimantations sur la direction du champ magnétique appliqué (selon  $[110]_{\text{Fe}}$  ou  $[1-10]_{\text{Fe}}$ ). Les simulations obtenues sont présentées sur la figure 83, en considérant que les deux électrodes sont totalement découplées.

Pour un champ magnétique appliqué selon la direction  $[1-10]_{\text{Fe}}$ , la figure 83 montre une courbe simulée qui présente trois régimes similaires à ceux observés expérimentalement (cf. figure 81(a)):

- Aux faibles champs magnétiques, on observe une forte augmentation de l'amplitude de l'aimantation avec des champs magnétiques croissants, qui correspond à l'alignement de l'aimantation magnétique du film de Fe2 avec le champ magnétique appliqué.
- Aux champs magnétiques intermédiaires, l'amplitude de l'aimantation augmente linéairement avec les champs magnétiques croissants. Ce comportement est caractéristique d'une aimantation d'un film FM présentant une anisotropie uniaxiale, avec son axe de

difficile aimantation aligné avec la direction du champ magnétique (cf. figure 82). L'aimantation de la couche Fe1 tourne alors progressivement pour s'aligner avec le champ magnétique.

- Aux champs magnétiques importants, l'amplitude de l'aimantation sature à 2 (soit une aimantation totale égale à  $2 M_S$ ), indiquant que les deux aimantations sont parallèles au champ magnétique appliqué.

Pour un champ magnétique appliqué selon  $[110]_{Fe}$ , l'allure de la courbe simulée présentée par la figure 83 est différente. En effet, le champ est appliqué selon l'axe de facile aimantation de l'électrode Fe1, qui s'aligne donc directement avec le champ magnétique. Pour des champs magnétiques d'amplitude supérieure à 0.025 T (en valeur absolue), l'aimantation de l'électrode supérieure s'aligne sur la direction du champ magnétique appliqué, l'amplitude Kerr est alors saturée à 2.

La comparaison entre les courbes simulées (figure 83) et les courbes expérimentales (figure 81) permet d'apporter des informations sur le comportement magnétique des deux films de fer dans la vanne de spin Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001). Pour un champ magnétique appliqué selon  $[1-10]_{Fe}$ , les courbes des figures 81 et 83 ont un comportement similaire, indiquant que l'électrode inférieure présente bien une anisotropie uniaxiale. Cependant, pour un champ magnétique appliqué selon  $[110]_{Fe}$ , les courbes diffèrent légèrement: alors que la simulation indique un champ de saturation pour le système de l'ordre de 0.025 T, l'expérience présente un champ beaucoup plus faible, qui pourrait indiquer la présence d'un couplage ferromagnétique entre les couches. L'aimantation M1 (de Fe1) entraîne l'aimantation M2 qui s'aligne alors selon  $[110]_{Fe}$  pour des champs magnétiques faibles.

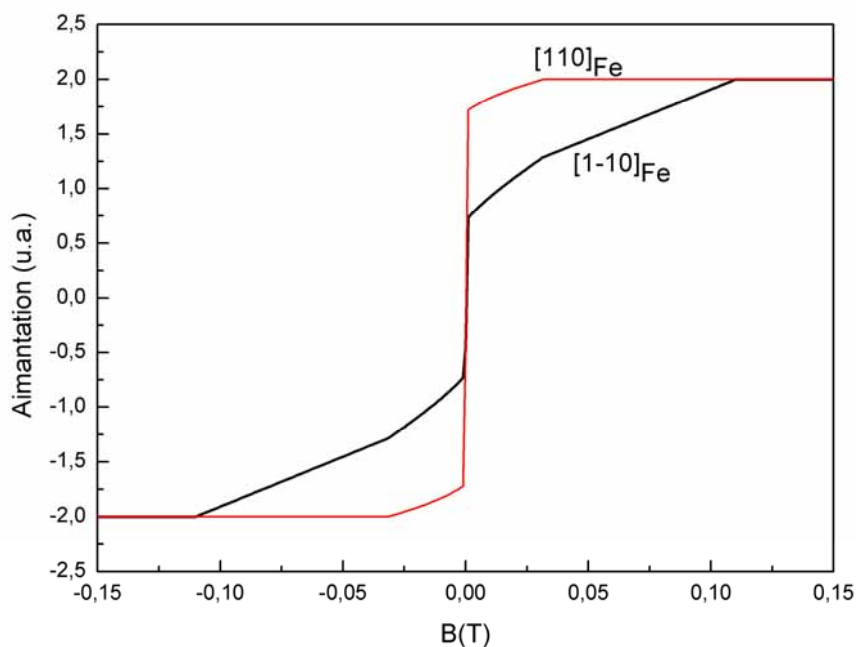


Figure 83: Simulations de l'aimantation du système Au/Fe2/Au/Fe1/GaAs(001) en fonction du champ magnétique appliqué, selon  $[1-10]_{Fe}$  ou  $[110]_{Fe}$ . Les deux électrodes de fer sont totalement découplées, avec Fe1 présentant une anisotropie uniaxiale, Fe2 une anisotropie biaxiale.

On peut noter la présence de cycles d'hystérésis peu ouverts sur les courbes expérimentales de la figure 81. Un champ coercitif inférieur à 20 Gauss a été mesuré pour le cycle MOKE enregistré pour un champ magnétique appliqué dans la direction  $[001]_{\text{Fe}}$ . Ces hystérésis sont liées à la nucléation et propagation de parois magnétiques lorsque l'amplitude du champ magnétique appliqué varie (dans la simulation, nous n'avons pas considéré ces effets).

A partir de ce modèle, on peut étudier l'évolution de l'angle  $\theta$  entre les aimantations des films ferromagnétiques (cf. schéma de la figure 82), et plus précisément l'évolution de  $\cos\theta$ , qui va nous permettre de prévoir les contrastes magnétiques observés par BEEM.

La conductance  $G$  d'un élément magnétorésistif tel que la vanne de spin Au/Fe/Au/Fe/GaAs(001) étudiée ici dépend de l'angle  $\theta$  entre les aimantations des deux films ferromagnétiques:

$$G = \bar{G} \left( 1 + \frac{\overline{MR}}{2} \cos(\theta) \right),$$

avec  $\bar{G}$ , valeur moyenne de la conductance du système entre l'état parallèle ( $\theta = 0$ ) et antiparallèle ( $\theta = \pi$ ):

$$\bar{G} = \frac{G_P + G_{AP}}{2},$$

et  $\overline{MR}$ , l'amplitude de magnétorésistance définie comme suit:

$$\overline{MR} = \frac{G_P - G_{AP}}{\bar{G}}.$$

Pour une expérience BEEM, le courant d'électrons chauds variera suivant une loi similaire avec l'angle  $\theta$  entre les aimantations des deux couches de fer:

$$I_C(\theta) = \bar{I} \left( 1 + \frac{\overline{MR}}{2} \cos(\theta) \right),$$

$$\text{avec: } \bar{I} = \frac{I_P + I_{AP}}{2} \text{ et } \overline{MR} = \frac{I_P - I_{AP}}{\bar{I}}.$$

La figure 84 présente l'évolution de la valeur absolue du cosinus de  $\theta$  en fonction du champ magnétique, déduite des simulations magnétiques précédentes.  $\theta$  est défini par la différence  $\theta_2 - \theta_1$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles respectifs entre l'aimantation des couches de Fe1 et de Fe2 et la direction du champ magnétique appliqué, (a) selon  $[1-10]_{\text{Fe}}$  et (b) selon  $[110]_{\text{Fe}}$ . La gamme de champs magnétiques accessibles dans les mesures BEEM est indiquée sur les courbes.



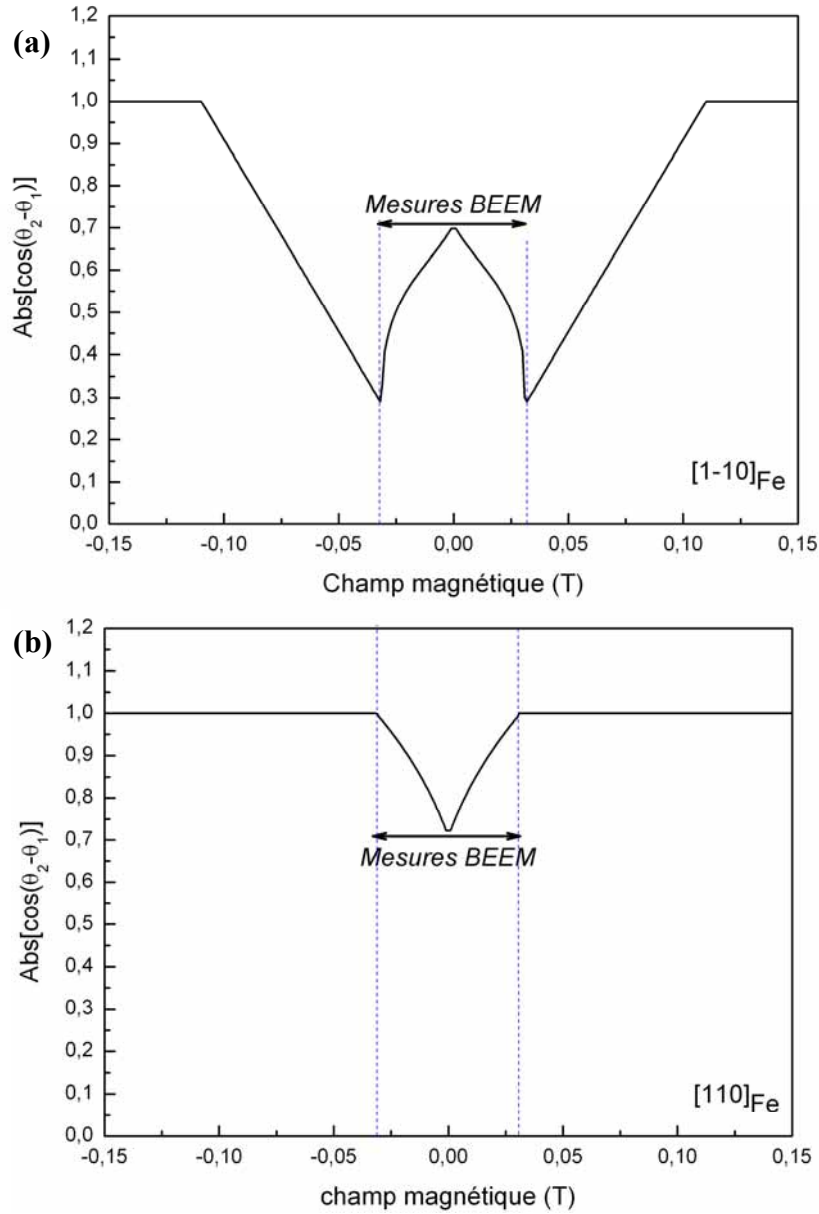


Figure 84: Evolution du cosinus de l'angle  $\theta_2 - \theta_1$  entre les aimantations des films de Fe1 et Fe2 en fonction du champ magnétique appliqué (a) selon  $[1-10]_{\text{Fe}}$  et (b) selon  $[110]_{\text{Fe}}$ . La gamme des champs magnétiques accessibles dans les mesures BEEM est indiquée.

On constate, que pour un champ magnétique appliqué selon  $[1-10]_{\text{Fe}}$ , l'angle entre les aimantations des deux électrodes de fer peut varier entre 45 et 70°, dans la gamme de champs magnétiques accessibles avec notre montage BEEM. On peut alors estimer la variation relative du courant BEEM entre ces deux valeurs maximale et minimale de  $\theta$ :

$$\frac{I_C(45^\circ) - I_C(70^\circ)}{I_C(70^\circ)} = \frac{\frac{\overline{MR}}{2} (\cos(45^\circ) - \cos(70^\circ))}{1 + \frac{\overline{MR}}{2} \cos(70^\circ)}$$



Si on suppose une amplitude de magnéto-résistance d'électrons chauds de l'ordre de 200 %, on aboutit à un contraste BEEM maximum assez faible de 27 % entre la configuration  $\theta = 45^\circ$  et  $\theta = 70^\circ$ . De la même façon, pour un champ magnétique appliqué selon l'axe de facile aimantation du film Fe1 ( $[110]_{\text{Fe}}$ ), seul  $\theta_2$  varie, de  $45^\circ$  à  $0^\circ$ . Le contraste BEEM associé peut être évalué comme précédemment: il est de l'ordre de 17 %.

A partir de ces estimations, on montre que les conditions ne sont pas idéales pour observer des contrastes BEEM importants. Les aimantations des deux films tournent en même temps, ce qui ne permet pas d'observer des variations d'angle  $\theta$  importantes sous champ magnétique. Par conséquent, les variations de courants BEEM correspondant aux variations de configuration magnétique seront modérées et les contrastes d'origines magnétiques seront difficiles à mettre en évidence pour ce système.

Un système présentant un retournement abrupt d'une aimantation relativement à l'autre sous l'application d'un champ magnétique, induisant des cycles présentant des hystérésis importantes, serait plus favorable. Dans la littérature, le système Au/Fe/Cu/Fe/GaAs(001) [121] présente un cycle d'hystérésis de ce type. Les sauts d'aimantation observés permettent d'observer des contrastes magnétiques plus facilement. Pour nos structures, nous n'avons jamais observé ces sauts d'aimantation par MOKE.

Pour conclure, les études préliminaires des propriétés magnétiques du système Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001) mettent en évidence l'existence de faibles variations de l'écart angulaire entre les aimantations des couches de fer, dans la gamme des champs magnétiques accessibles lors des mesures BEEM. Par conséquent, les variations relatives de courant BEEM attendues sont faibles, ce qui limite l'amplitude des contrastes BEEM d'origine magnétique. Il serait ici nécessaire d'optimiser la structure vanne de spin, soit en modifiant l'épaisseur du film d'Au séparant les deux électrodes FM de sorte à parvenir à les coupler anti-ferromagnétiquement afin de stabiliser une configuration antiparallèle des deux couches de fer en champ nul, soit en modifiant l'épaisseur d'une des électrodes FM de sorte à obtenir une plus grande différence entre les champs d'anisotropie des deux couches.

## VII.4 Transport d'électrons chauds dépendant du spin

### VII.4.1 Mesures de contrastes magnétiques par BEEM: contraintes

L'étude du transport d'électrons chauds dépendant du spin par BEEM dans des hétérostructures de type vannes de spin apporte de nouvelles contraintes sur les mesures de courant BEEM.

D'abord, les électrons chauds traversent quatre films métalliques déposés sur GaAs(001), et plus précisément quatre interfaces successives. Comme nous avons pu le voir précédemment, ces quatre films épitaxiés successifs et ces différentes interfaces impliquent des sélections de vecteurs d'onde pour les électrons chauds, ce qui conduit à une forte diminution du signal BEEM collecté à l'arrière de l'échantillon. Il est donc nécessaire, pour obtenir un bon rapport signal/bruit pour nos mesures BEEM, de travailler avec des temporisations avant mesure et des temps d'acquisition à chaque point de mesure plus longs.

Par ailleurs, le microscope STM/BEEM est placé sur un plateau en lévitation magnétique, afin d'amortir les vibrations mécaniques environnantes, et obtenir ainsi des images avec une

haute résolution spatiale. L'application d'un champ magnétique dans le plan de l'échantillon induit un mouvement de translation de ce plateau, due à l'interaction avec les matériaux magnétiques constituant le microscope. Il est donc nécessaire, pour réaliser des mesures BEEM sous champ magnétique, de bloquer le plateau du microscope, ce qui supprime l'amortissement désiré et donc diminue la qualité des images enregistrées.

Par ailleurs, nous avons pu constater expérimentalement que la stabilité du contact tunnel était fréquemment affectée lors des variations de champ magnétique appliqué. Cet effet est sans doute une conséquence de la plus grande sensibilité du microscope sans son amortissement magnétique et rend souvent difficile l'observation d'une zone de l'échantillon sous différents champs magnétiques sans perte du contact tunnel.

De plus, le scanner de notre microscope est limité à une taille d'image maximale de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Cette taille maximale de sonde est en pratique assez faible pour l'observation de domaines magnétiques dans une couche de fer épitaxiée sur GaAs(001), ceux-ci ayant des tailles latérales typiques plutôt de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  pour les plus petits d'entre eux [122]. Ainsi, trouver deux domaines magnétiques adjacents séparés par une paroi peut nécessiter une recherche assez longue et fastidieuse à la surface de l'échantillon.

Enfin, les contrastes BEEM d'origine magnétique attendus étant faibles, il est nécessaire de s'affranchir, pendant l'acquisition, de toute variation du courant tunnel injecté par la pointe STM. La granulométrie nanométrique des films métalliques ne conduit pas à des erreurs en courant tunnel visibles à l'échelle d'observation utilisée ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ). En revanche, la rugosité du substrat de GaAs(001) (présence de marches de GaAs sous-jacentes pouvant s'étendre sur plusieurs centaines de nanomètres) conduit à des variations de  $I_T$  assez importantes, qui se répercutent sur l'image BEEM. Afin d'éliminer ces erreurs en courant, on enregistre les images BEEM de manière spectroscopique: lors de l'acquisition, la pointe STM est arrêtée typiquement tous les 3 à 5 pixels; on applique alors la tension  $U_{\text{gap}}$  désirée, puis une temporisation est appliquée jusqu'à stabiliser le courant tunnel  $I_T$  au courant de consigne. Enfin, le courant BEEM est enregistré à l'énergie souhaitée, l'ensemble des points de mesure permettant de construire l'image BEEM finale. Dans ces conditions, l'enregistrement d'une image BEEM représente un temps d'acquisition typique de l'ordre de 50 minutes.

#### VII.4.2 Premiers résultats BEEM

Prenant en compte toutes ces contraintes, nous avons pu réaliser des premières mesures BEEM sur deux échantillons différents:

##### Premier échantillon:

Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(001)  
avec  $\mathbf{B} // [1-10]_{\text{Fe}}$

##### Deuxième échantillon:

Au(2nm)/Fe(1nm)/Au(3nm)/Fe(1nm)/GaAs(4MC)/Al<sub>0.40</sub>Ga<sub>0.60</sub>As(25nm)/GaAs(001)  
avec  $\mathbf{B} // [110]_{\text{Fe}}$

La position de l'échantillon lors de son collage sur le porte-échantillon fixe son orientation par rapport à la direction du champ magnétique  $\mathbf{B}$  appliqué. Pour le deuxième échantillon, un film de semiconducteur à plus grande bande interdite (Al<sub>0.40</sub>Ga<sub>0.60</sub>As) été inséré entre la vanne

de spin et le substrat GaAs(001) afin de diminuer le courant d'électrons thermo-excités traversant la jonction, permettant d'améliorer le rapport signal/bruit.

### Résultats obtenus sur le premier échantillon

Connaissant l'orientation cristallographique du substrat GaAs(001), nous choisissons de placer l'échantillon dans le microscope de sorte à aligner la direction du champ magnétique  $\mathbf{B}$  avec la direction  $[1-10]_{\text{Fe}}$ , qui correspond à l'axe de difficile aimantation pour l'électrode inférieure (cf. partie VII.3).

La figure 85 présente deux moyennes de 400 spectres BEEM  $I_C = f(U_{\text{gap}})$  obtenus sur une grille de points définie sur une surface de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ , pour une consigne de courant tunnel  $I_T = 30 \text{ nA}$ .

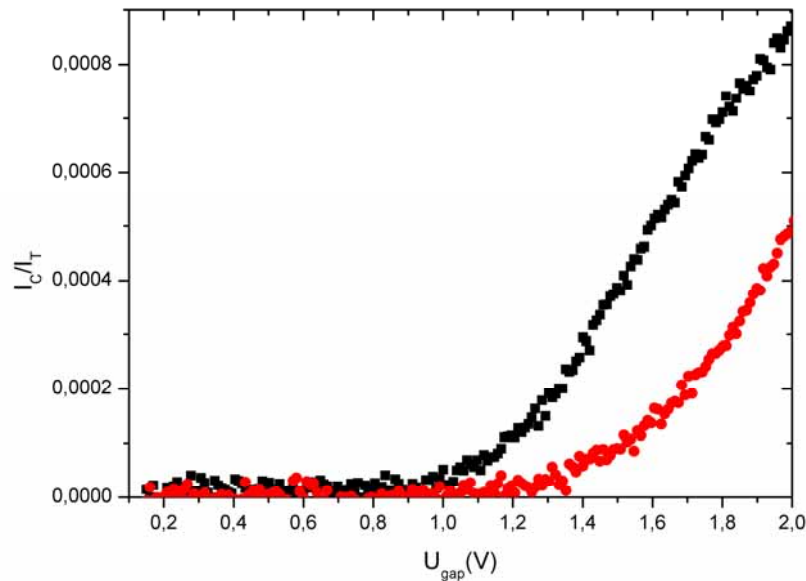


Figure 85: Deux moyennes de 400 spectres BEEM  $I_C = f(U_{\text{gap}})$  enregistrés à la rémanence, après application d'un champ  $B = +180 \text{ Gauss}$  (courbe noire, points carrés) puis d'un champ  $B = -15 \text{ Gauss}$  (courbe rouge, points ronds), sur des zones de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . Les courbes sont normalisées par rapport au courant tunnel  $I_T = 30 \text{ nA}$ .

Pour ces deux courbes enregistrées sur la même zone de l'échantillon, on a procédé comme suit: l'échantillon a d'abord été plongé dans un fort champ positif  $B = +180 \text{ Gauss}$ , puis ramené à  $B = 0 \text{ Gauss}$ . La première mesure (courbe noire) a ainsi été réalisée à la rémanence. Dans un second temps, nous avons appliqué un faible champ négatif  $B = -15 \text{ Gauss}$ , puis effectué la seconde mesure (courbe rouge) à la rémanence.

Les spectres observés sont de forme très différente, indiquant un changement des orientations relatives entre les aimantations des deux couches FM. Après application d'un fort champ positif, les mesures BEEM sont réalisées à la rémanence, pour une configuration particulière des électrodes. Cette configuration est ensuite modifiée sous l'application d'un champ négatif. La diminution du courant BEEM entre première et seconde configurations suggère que l'angle  $\theta$  entre les deux aimantations a sensiblement augmenté. Nous observons donc ici un phénomène de magnétorésistance d'électrons chauds modulant le courant BEEM. A  $eU_{\text{gap}} = 1.5 \text{ eV}$ , le magnéto-courant, défini comme la variation relative de courant BEEM entre les deux configurations, est égal à 320 %. Cette valeur importante de magnéto-courant

correspond à une forte variation de l'angle entre aimantations. On peut supposer que, après application d'un champ magnétique  $B = +180$  Gauss, les aimantations des deux couches sont à la rémanence sur leurs axes faciles respectifs, et dans le quadrant de l'espace contenant l'axe du champ (configuration similaire à celle présentée figure 82). L'application consécutive d'un faible champ négatif n'affecte pas a priori l'aimantation  $M_1$  de la première électrode uniaxiale, mais provoque la rotation de  $M_2$  de  $180^\circ$  sur l'axe facile de la seconde électrode (cf. figure 82). Dans, ce cas l'angle  $\theta$  à la rémanence varie typiquement de  $45^\circ$  à  $135^\circ$  conduisant à un effet marqué de magnétorésistance [123].

En saturant de nouveau l'échantillon à  $B = +180$  Gauss, puis en amenant le champ à  $B = -15$  Gauss, des mesures en imagerie sont réalisées: la figure 86 présente la topographie de la surface de l'échantillon ( $800 \times 800$  nm<sup>2</sup>), les images spectroscopiques du courant tunnel  $I_T$  et du courant BEEM  $I_C$ , à  $U_{\text{gap}} = 2$  V. Le courant tunnel est fixé à 30 nA pendant les mesures.

L'image de la topographie de surface du système Au/Fe/Au/Fe/GaAs(001) montre des contrastes associés aux terrasses du substrat GaAs(001) sous-jacent. Les directions cristallographiques des deux films de fer sont repérées par les flèches noires. L'image spectroscopique du courant tunnel montre clairement le caractère constant de  $I_T$  pendant les mesures spectroscopiques BEEM. La direction du champ magnétique est indiquée en haut de la dernière image.

L'image spectroscopique du courant BEEM  $I_C$  à  $U_{\text{gap}} = 2$  V montre deux zones d'intensités BEEM similaires, séparées par une bande noire rectiligne alignée selon l'axe  $[010]_{\text{Fe}}$ , et de largeur de l'ordre de 50 nm, présentant un courant BEEM nettement plus faible. Cette bande sombre n'est pas reliée à des variations topographiques à la surface de l'échantillon. On peut également exclure un effet d'interface (augmentation locale de hauteur de barrière Schottky), compte tenu de la forme spécifique observée et de l'homogénéité des échantillons réalisés. La variation relative de courant BEEM entre la bande sombre et les deux zones claires adjacentes est de 350 %. Cette amplitude, du même ordre de grandeur que le magnéto-courant mesuré précédemment, indique donc plutôt une origine magnétique. La largeur typique de 50 nm est compatible avec une taille de paroi de domaines magnétiques présente dans une des électrodes de fer. Les deux contrastes BEEM identiques de part et d'autre de la paroi correspondent à la même configuration magnétique, et indiquent donc la présence d'une paroi de domaines à  $360^\circ$ . Ces deux domaines magnétiques identiques séparés par une paroi à  $360^\circ$  sont vraisemblablement localisés dans le film supérieur de fer, plus doux magnétiquement que la couche inférieure qui présente une forte anisotropie uniaxiale, avec un axe de difficile aimantation selon la direction du champ magnétique appliqué. De telles parois magnétiques à  $360^\circ$  ont déjà été mises en évidence auparavant par BEEM pour des systèmes vannes de spin Co/Cu/Co [12,16,115,116]. Au cours du retournement d'aimantation sous champ magnétique, des parois de Néel à  $180^\circ$  se déplacent dans les couches de fer. Ces parois peuvent se piéger localement sur des défauts structuraux, et former des parois à  $360^\circ$ . Ici, le caractère rectiligne de la paroi observée indique que le défaut sur lequel elle est piégée doit être relativement éloigné de la zone d'acquisition.

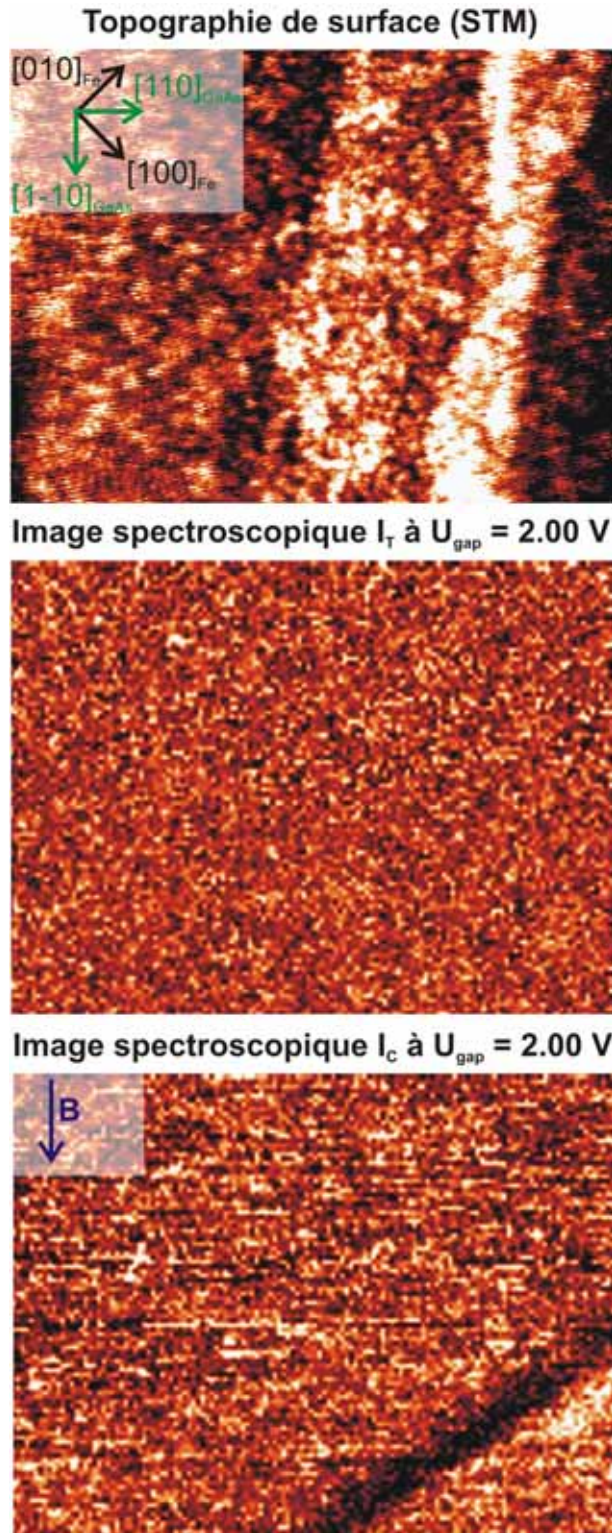


Figure 86: De haut en bas: image de la topographie de surface ( $800 \times 800 \text{ nm}^2$ ), images spectroscopiques du courant tunnel  $I_T$  et du courant BEEM  $I_C$  à  $U_{\text{gap}} = 2 \text{ V}$ , obtenues sur le premier échantillon. Les directions des deux films de fer et de GaAs(001) sont indiquées sur la première image, la direction du champ magnétique appliqué sur la dernière image ( $B = -15 \text{ Gauss}$ ). Les échelles de couleurs sont respectivement (min: noir, max: blanc):  $0 - 0.50 \text{ nm}$ ;  $29.2 - 31.0 \text{ nA}$ ;  $\pm 14 \text{ pA}$  (image corrigée).

### Résultats obtenus sur le deuxième échantillon

Nous avons étudié un second échantillon, présentant une barrière d' $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}$  permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit. Cette fois, le substrat a été monté de sorte à aligner le champ magnétique  $\mathbf{B}$  avec la direction de facile aimantation (soit  $[110]_{\text{Fe}}$ ) de la couche de fer uniaxiale, espérant observer davantage de contrastes magnétiques.

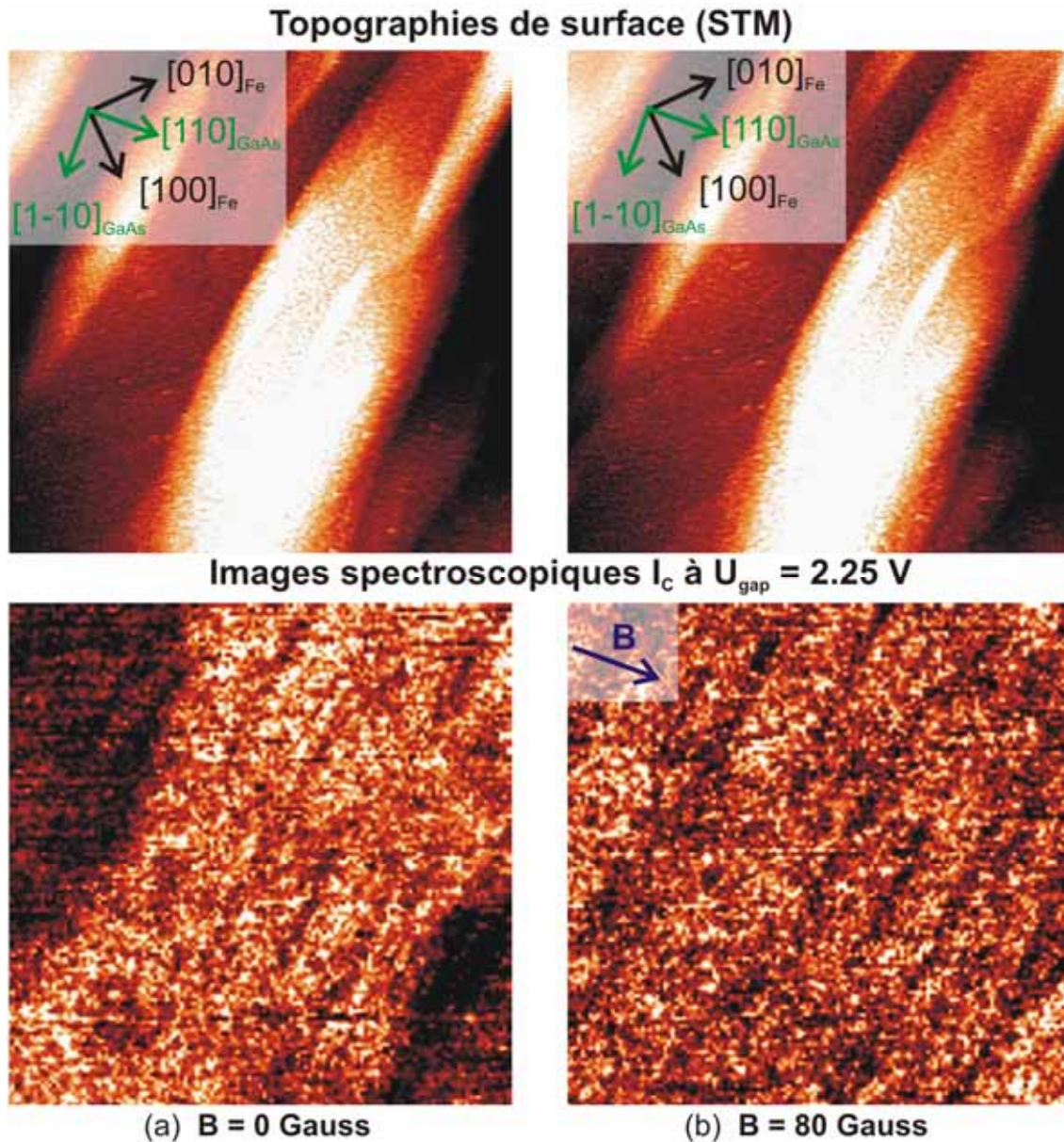
L'échantillon est plongé préalablement dans un champ  $B = +300$  Gauss. Nous avons ensuite effectué l'acquisition BEEM à la rémanence de l'échantillon ( $B = 0$ ) sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$ . La topographie de la surface, avec les directions cristallographiques des films de fer indiquées, et l'image spectroscopique du courant BEEM, à  $U_{\text{gap}} = 2.25$  V, sont présentées figure 87(a). Le courant tunnel appliqué est de 40 nA (la présence de la barrière d' $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}$  diminue l'amplitude du signal BEEM total, il faut donc augmenter l'intensité du courant injecté dans la vanne de spin). Les images spectroscopiques du courant tunnel à  $U_{\text{gap}} = 2.25$  V montrent un courant tunnel uniforme sur la surface; par commodité, elles ne sont pas reportées ici.

Sur l'image spectroscopique du courant BEEM  $I_C$  à  $U_{\text{gap}} = 2.25$  V, on observe la présence de deux zones de faible courant BEEM séparées par une zone de courant BEEM plus intense. En appliquant un champ magnétique  $B = +80$  Gauss, les zones de courant plus faible disparaissent (cf. figure 87(b)).

Ces observations montrent la présence initiale de trois domaines magnétiques sur la figure 87(a), de forme allongée dans la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . Le contraste BEEM associé correspond à un magnéto-courant de 70%, soit, pour cet échantillon, une valeur relativement faible. Le champ magnétique étant appliqué selon la direction de facile aimantation de la couche inférieure, on peut penser que les domaines observés sont situés dans l'électrode supérieure d'anisotropie dominante biaxiale. Notons que cette morphologie de domaines magnétiques en aiguilles suivant  $[1-10]$  a déjà été observée, sur des films épais biaxiaux (30 nm) de Fe/GaAs(001) [122].

Sur les images BEEM de la figure 87, on distingue également nettement d'étroites bandes sombres, de largeur définie entre 25 et 30 nm, parallèles à la direction  $[1-10]_{\text{GaAs}}$ . Ces zones de plus faible courant BEEM sont localisées autour des marches sous-jacentes du substrat de GaAs(001) visibles sur l'image STM. La diminution du courant BEEM observée en ces points ne peut pas être interprétée en termes de diffusion du courant d'électrons chauds au niveau des marches de GaAs, la largeur de ces contrastes BEEM étant très supérieure à la résolution latérale de la technique BEEM ( $< 1$  nm). En revanche, ces contrastes peuvent être la conséquence d'une certaine rugosité magnétique dans la première électrode de fer induite par les marches monoatomiques du substrat. Les marches du substrat provoquent une modulation topologique localisée dans la couche de fer, elle-même à l'origine d'une modulation locale de l'aimantation (existence d'une composante d'aimantation hors du plan) s'étendant autour des marches sur typiquement 25-30 nm. Ces fluctuations locales d'aimantation créent finalement un contraste BEEM faible mais visible, d'origine magnétique. Notons que ce raisonnement s'appuie aussi sur le fait que nous n'avons pas observé de tels contrastes sur les simples contacts Schottky Fe/GaAs(001). Leur origine est donc bien liée à un phénomène de magnétorésistance locale.





*Figure 87: Images de la topographie de surface ( $1\mu\text{m}^2$ ) et images spectroscopiques du courant BEEM à  $U_{\text{gap}} = 2.25 \text{ V}$ , sur le second échantillon, obtenues (a)  $B = 0 \text{ Gauss}$ , (b)  $B = +80 \text{ Gauss}$ . Les directions cristallographiques du fer et du champ magnétique appliqué sont indiquées par les flèches. Les échelles de couleurs sont respectivement (min: noir, max: blanc):  $0 - 0.50 \text{ nm}$ ;  $\pm 2 \text{ pA}$  (images corrigées).*

La figure 88 présente deux acquisitions consécutives sur une même zone de  $1\mu\text{m}^2$  et sous un champ  $B = +150 \text{ Gauss}$  constant. Les images BEEM ont été enregistrées à une énergie  $eU_{\text{gap}} = 1.95 \text{ eV}$ , et pour un courant tunnel de  $30 \text{ nA}$ .

Les deux images de la topographie de surface montrent une dérive limitée de la pointe STM entre le premier enregistrement et le second. Sur les images BEEM on retrouve des contrastes sombres et étroits, coïncidant avec les marches du substrat de GaAs, déjà mentionnés figure 87. En outre, une paroi à  $360^\circ$  apparaît nettement en sombre dans la partie centrale des images. Sa largeur est de l'ordre de  $100 \text{ nm}$ , et le contraste BEEM relatif entre les domaines adjacents et le centre de la paroi est de  $140 \%$ . Son orientation semble voisine de la



direction  $[110]_{\text{Fe}}$ , même si cette paroi est moins rectiligne que celle observée figure 86. Entre les première et seconde images, on observe nettement un déplacement de la paroi, celle-ci s'incurvant dans la partie droite de l'image. Cette fluctuation de la paroi au cours du temps (typiquement 50 minutes entre les deux acquisitions) peut à la fois être due au champ magnétique et à la température.

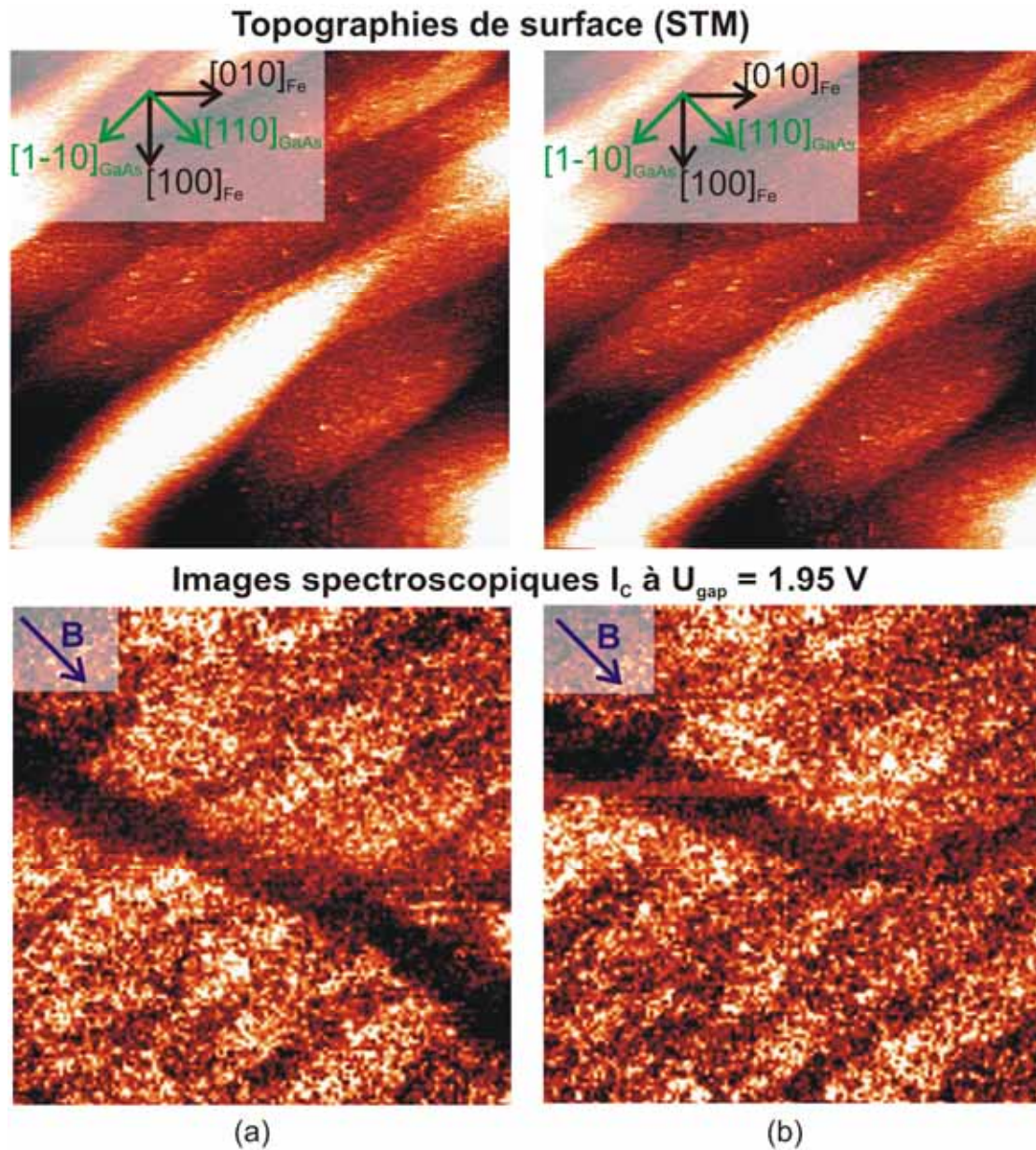


Figure 88: (a) et (b) Deux acquisitions (Images STM et images BEEM à  $U_{\text{gap}} = 1.95 \text{ V}$ , surface de  $1 \mu\text{m}^2$ ), obtenues consécutivement sur une même zone de l'échantillon, sous un champ magnétique  $B = +150 \text{ Gauss}$ . Les échelles de couleurs sont respectivement (min: noir, max: blanc):  $0 - 3.6 \text{ nm}$ ;  $\pm 3 \text{ pA}$  (images corrigées).



## VII.5 Conclusion

Cette étude BEEM préliminaire sur la vanne de spin Au/Fe/Au/Fe/GaAs(001) nous a permis de valider notre montage sous champ magnétique et de définir un protocole expérimental. Les premières observations mettent en évidence des effets de magnétorésistance d'électrons chauds importants ainsi que, en mode imagerie, des contrastes BEEM d'origine magnétique permettant l'observation de domaines magnétiques et de parois. Il est cependant nécessaire d'optimiser ces mesures délicates, qui actuellement restent complexes à mettre en œuvre. Les difficultés rencontrées sont en grande partie intimement liées à la complexité des propriétés magnétiques du système étudié. Les premières caractérisations MOKE montrent qu'un certain couplage entre les films ferromagnétiques existe, rendant difficile l'interprétation de nos spectres BEEM. En particulier, nous ne connaissons que de manière incomplète l'orientation relative des aimantations des deux films ferromagnétiques sous champ, et celles-ci ne peuvent être simplement stabilisées dans des configurations strictement parallèles et antiparallèles. Des études complémentaires des propriétés magnétiques de ce système sont planifiées en faisant varier de manière systématique l'épaisseur de la couche séparatrice d'or. On cherchera à obtenir des sauts abrupts d'aimantation permettant l'observation d'une configuration magnétique bien définie sur une gamme de champs magnétiques donnée. A moyen terme, nous étudierons les valeurs des libres parcours moyens dépendant du spin  $\lambda_{\uparrow}$  et  $\lambda_{\downarrow}$  en fonction de l'énergie des électrons. Pour ce faire, une étude BEEM systématique en faisant varier l'épaisseur totale de fer sera menée, suivant une méthode déjà employée pour des vannes de spin sur silicium [13,16]. Pour nos systèmes épitaxiés, le transport de spin pourrait être influencé de manière significative par les propriétés électroniques des différentes électrodes et interfaces traversées. Dans ce cadre, notre objectif est à terme de déterminer la sensibilité du BEEM à ses effets de structures électroniques résolues en spin.

# **Conclusion générale et perspectives**



Ce travail de thèse a permis de développer un microscope à émission d'électrons balistiques dédié à l'étude d'hétérostructures à base de semiconducteurs III-V. D'un point de vue général, ce développement expérimental apporte au laboratoire une technique de caractérisation locale, permettant de compléter les caractérisations intégrées spatialement (photoémission X, mesures électriques  $I(V)$  et  $C(V)$ ,...) sur ces systèmes.

L'étude du transport d'électrons chauds à travers les contacts Schottky Au/GaAs(001) et Fe/GaAs(001) nous a ainsi donné accès aux valeurs locales de hauteurs de barrières Schottky pour ces systèmes, en bon accord avec les mesures intégrées spatialement. Par ailleurs, nous avons montré la sensibilité de la technique aux structures de bande électroniques des interfaces épitaxiées, via la présence de signatures spectroscopiques marquées. Une approche théorique simple a permis d'expliquer l'influence de la structure électronique des films métalliques monocristallins sur la propagation du faisceau d'électrons chauds. Cette propagation cohérente dans le métal définit les états électroniques  $\vec{k}$  atteignant l'interface et se projetant finalement sur les états vides de la bande de conduction du semiconducteur.

Au-delà des systèmes Schottky, le BEEM permet également l'étude d'interfaces enterrées variées. Ainsi, les caractérisations BEEM menées sur la barrière tunnel de MgO/GaAs(001) ont révélé la présence homogène de défauts dans la bande interdite de l'oxyde, associés à la présence de lacunes d'oxygène dans le film. Ces défauts conduisent à l'ouverture de canaux de conduction dans la bande interdite de MgO, réduisant ainsi la hauteur de barrière tunnel par rapport au matériau parfait. Cette information importante n'était pas accessible par les techniques expérimentales mises en œuvre précédemment. Le BEEM s'avère ainsi être une technique adaptée à la détection d'états de défauts présents en faible concentration ( $< 1\%$  atomique).

Finalement, une étude préliminaire sous champ magnétique réalisée sur la vanne de spin Au/Fe/Au/Fe/GaAs(001) a démontré la possibilité d'utilisation de notre montage pour des expériences locales de magnéto-transport d'électrons chauds et d'imagerie magnétique. Nous allons maintenant travailler à l'optimisation des propriétés magnétiques de ce système, puis chercher à étudier par BEEM les effets de structure électronique dépendants du spin dans cette vanne de spin épitaxiée. L'étude sera également étendue à des jonctions tunnel magnétiques épitaxiées.

A plus long terme, nous souhaitons tirer profit de la résolution latérale du BEEM afin de caractériser les propriétés électroniques d'hétérojonctions à base de systèmes de dimensionnalité réduite (nanotubes, nanofils, boîtes quantiques, molécules organiques déposées sur des substrats semiconducteurs). Cette étude a été amorcée sur des nanotubes de carbone (métalliques ou semiconducteurs selon leur chiralité). L'idée est ici de mesurer la hauteur de barrière Schottky entre un tube unique métallique et un semiconducteur tel que le silicium, ou entre un tube unique semiconducteur et un métal. Ces paramètres technologiques sont importants pour l'intégration future de ces nano-objets dans des dispositifs de la nanoélectronique. Les premiers tests de dépôts de nanotubes en solution sur une surface d'or ou de silicium hydrogéné sont en cours. Sur le plan technique, nous souhaitons dans ce cadre faire évoluer rapidement notre microscope vers les basses températures, par l'adjonction d'un cryostat à azote ou hélium liquide. La cryogénie, en éliminant le bruit de fond d'électrons thermo-excités, permettra à la fois un gain important sur la qualité des mesures BEEM et autorisera l'étude de systèmes à faibles hauteurs de barrière.



# ANNEXES



## ANNEXES

### **Annexe A: Mécanismes de transport à travers la jonction Schottky .....p.173**

### **Annexe B: Etude de la reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2) par XPS et XPD...p.176**

Annexe B.1: Analyse chimique: spectroscopie des photoélectrons (XPS) .....p.176

Annexe B.2: Analyse structurale: diffraction des photoélectrons (XPD) .....p.183

Annexe B.3: Etude des diagrammes XPD à basse énergie par la diffusion multiple.....p.190

### **Annexe C: Calculs des densités d'états libres dans la première ZB 2D GaAs(001)....p.197**

Annexe C.1: Détermination de la structure de bande de GaAs .....p.197

Annexe C.2: Calculs des énergies propres  $\varepsilon_n(\vec{k})$  et des densités d'états .....p.198

### **Annexe D: Rôle de la structure de bande du métal sur le transport d'électrons .....p.202**

Annexe D.1: surfaces iso-énergie d'Au(110) .....p.202

Annexe D.2: surfaces iso-énergie de Fe(001) .....p.205





## **Annexe A:**

### **Mécanismes de transport à travers la jonction Schottky**

Dans le cas d'une jonction métal/semiconducteur de type n, le courant est principalement gouverné par les porteurs majoritaires, ici les électrons. Ils peuvent franchir la barrière de potentiel (de hauteur  $\Phi_{SB}$ ) par différents mécanismes [26]. Les principaux processus de transport sont décrits ici, en distinguant les cas de polarisation directe ou inverse de la jonction, comme c'est le cas sur la figure A.1, qui schématise différents mécanismes de transport électronique:

- en polarisation directe

(a) l'émission thermoionique: l'excitation thermique des électrons leur donne une énergie suffisante pour passer au-dessus de la barrière de potentiel. Ce processus est dominant dans les jonctions Schottky de bonne qualité, dans le régime de faible courant et de faible polarisation.

(b) l'émission de champ thermoionique : les électrons traversent la barrière tunnel par effet tunnel. La longueur de la zone de charge d'espace  $W$ , dans les conditions de dopage considérées ici, empêche tout passage par effet tunnel des électrons situés en bas de bande de conduction du semiconducteur. Les électrons transitant par effet tunnel doivent donc être excités thermiquement pour atteindre une énergie à laquelle l'épaisseur de la barrière est moindre.

(c) et (d) la recombinaison électron-trou: un électron peut se recombiner avec un trou situé dans la bande de valence du semiconducteur, dans la zone de charge d'espace (c) ou en volume (d). Les trous suivent la distribution de Boltzmann, et leurs recombinaisons avec les électrons sont compensées par des extractions de trous dans le métal. Ces extractions de trous dans le métal vont générer des électrons dans le métal, créant un courant de recombinaison. La probabilité de recombinaison est extrêmement faible pour des structures faiblement dopées.

- en polarisation inverse

(e) l'émission thermoionique, identique à (a).

(f) l'émission de champ thermoionique, identique à (b). La polarisation inverse, par l'amincissement de la barrière de potentiel, tend à favoriser ce mécanisme.

(g) l'émission de champ: la polarisation, par son effet sur la courbure de bande, réduit l'épaisseur de la barrière au niveau de Fermi et rend possible le transport des électrons par effet tunnel sans assistance thermique.

(h) la recombinaison à partir de niveaux d'interface: l'existence de niveaux dans le métal, et dont l'énergie se situe dans la bande interdite du semiconducteur, ont une extension spatiale qui permet la recombinaison avec les trous présents dans la bande de valence du semiconducteur.

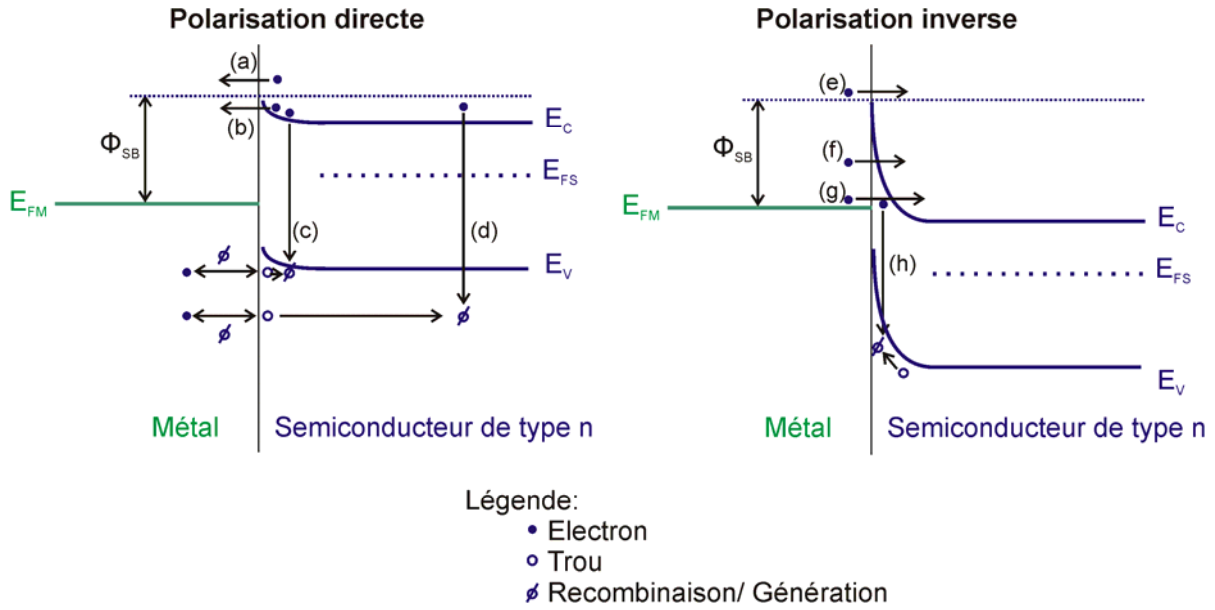


Figure A.1: Schéma des mécanismes de transport possibles dans un contact Schottky, en polarisation directe (gauche) ou inverse (droite) (d'après [26]).

### Emission thermoionique

Dans le cas d'une jonction Schottky constituée d'un semiconducteur de type n modérément dopé, le mécanisme de transport dominant est l'émission thermoionique. En effet, à température ambiante et pour des champs électriques de l'ordre de  $10^6$ – $10^7$  V/m, les mécanismes de diffusion sont négligés par rapport aux mécanismes thermoioniques pour les porteurs majoritaires.

Bethe [124] a développé une théorie permettant d'exprimer la densité de courant depuis le semiconducteur (de type n) vers le métal. Elle est donnée par la concentration en électrons ayant une énergie suffisante pour dépasser la hauteur de barrière dans la direction x (direction normale à l'interface supposée abrupte et plane):

$$J_{S \rightarrow M} = \int_{E_{FM} + \Phi_{SB}}^{\infty} e v_x dn$$

avec  $v_x$  la composante de vitesse des électrons dans la direction x et  $dn$  la variation de la concentration en électrons (dépendant de leur énergie).

En exprimant la concentration d'électrons dans la limite de Maxwell-Boltzmann (avec  $E_C - k_B T > E_{FS}$ ) et en considérant une masse effective isotrope  $m^*$  dans le semiconducteur, l'expression précédente devient, après intégration:

$$J_{S \rightarrow M} = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{SB}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right)$$

où V correspond à la polarisation de la jonction Schottky (avec pour convention  $V > 0$ , jonction polarisée en direct, et  $V < 0$ , jonction polarisée en inverse).

La constante de Richardson  $A^*$  est définie par:

$$A^* = \frac{4\pi m^* k_B^2}{h^3}$$

Ici, l'expression de la constante de Richardson ne prend ni en compte les effets de diffusion des électrons avec les phonons optiques, ni des réflexions quantiques dû au passage tunnel des électrons à travers la barrière.

Il s'agit maintenant de décrire la densité de courant depuis le métal vers le semiconducteur. La hauteur de barrière Schottky reste inchangée sous polarisation de la jonction. Par conséquent, la densité de courant associée ne doit pas être affectée par un changement de polarisation et l'expression est donc la même que dans le cas où la polarisation de la jonction est nulle ( $V = 0$ ), c'est-à-dire à l'équilibre thermique:

$$J_{M \rightarrow S} = -J_{S \rightarrow M}(V = 0) = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{SB}}{k_B T}\right)$$

Dans le cas idéal, le courant total à travers une surface de jonction  $S$  correspond à la somme des deux contributions exprimées par les relations précédentes:

$$I_{tot} = A^* T^2 S \exp\left(-\frac{\Phi_{SB}}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] = I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]$$

Quand la polarisation positive  $V$  de la jonction est très supérieure au terme  $\frac{k_B T}{e}$ , le terme exponentiel est prépondérant devant l'unité. Au contraire, quand la jonction est polarisée en inverse, le courant total est à peu près constant et vaut  $I_0$ . Cette expression définit ainsi bien le comportement de la diode Schottky, dans le cas idéal, en polarisation inverse ( $V < 0$ ) ou directe ( $V > 0$ ).

### Courant tunnel à travers la barrière Schottky

Pour les semiconducteurs ayant des taux de dopage plus élevés, l'émission thermoionique n'est plus le mécanisme de transport prépondérant; il faut, en effet, prendre en compte le courant tunnel des électrons à travers la jonction, dans les deux directions  $\pm x$ :

$$\begin{aligned} J_{S \rightarrow M} &\propto F_S T_{SM}(E)(1 - F_M) \\ J_{M \rightarrow S} &\propto F_M T_{MS}(E)(1 - F_S) \end{aligned}$$

$F_S$  et  $F_M$  correspondent aux fonctions de distribution dans le semiconducteur et le métal,  $T(E)$  correspond au coefficient de transmission quantique, c'est-à-dire à la probabilité de passage tunnel des électrons à travers la barrière, en fonction de leur énergie. L'expression analytique du courant tunnel total étant complexe, elle n'est pas mentionnée.

Le courant total tient compte à la fois des mécanismes d'émission thermoionique et transport tunnel, son expression est décrite par la relation (1.15) dans la partie I.1.2 du manuscrit.

## Annexe B: Etude de la reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2) par XPS et XPD

### Annexe B.1: Analyse chimique: spectroscopie des photoélectrons (XPS)

#### Principe

La spectroscopie de photoélectrons est une technique basée sur la mesure de l'énergie cinétique d'électrons arrachés à un échantillon sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. La méthode consiste à éclairer l'échantillon avec une source de photons monochromatique d'énergie  $h\nu$ , puis à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par effet photoélectrique. En effet, alors que la plupart des électrons subissent des chocs inélastiques dans le solide qui effacent la mémoire de leur état initial, alors que certains électrons sont réabsorbés, une fraction d'électrons s'échappent du solide sans avoir subi d'interaction inélastique avec une énergie cinétique  $E_C'$ . La figure A.2 présente un schéma du potentiel vu par les photoélectrons émis par l'échantillon et collectés par l'analyseur.

Pour ces électrons, la conservation de l'énergie s'écrit:

$$h\nu = E_C + E_l + W_s = E_C' + E_l + W_s'$$

où  $\nu$  est la fréquence du photon incident,  $E_C$  ( $E_C'$ ) l'énergie cinétique mesurée du photoélectron à l'entrée de l'analyseur (à la sortie de l'échantillon),  $W_s$  ( $W_s'$ ) le travail de sortie de l'analyseur (du matériau) et  $E_l$  l'énergie de liaison.

La différence entre l'énergie des photons incidents et l'énergie cinétique de ces électrons, corrigée du travail de sortie de l'analyseur, permet de connaître l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons collectés, puis, par comparaison avec les valeurs tabulées, d'identifier les espèces chimiques présentes. L'influence des atomes plus proches voisins de l'atome émetteur sur la position et la forme des pics de photoémission observés donne des informations sur l'environnement chimique local des atomes émetteurs.

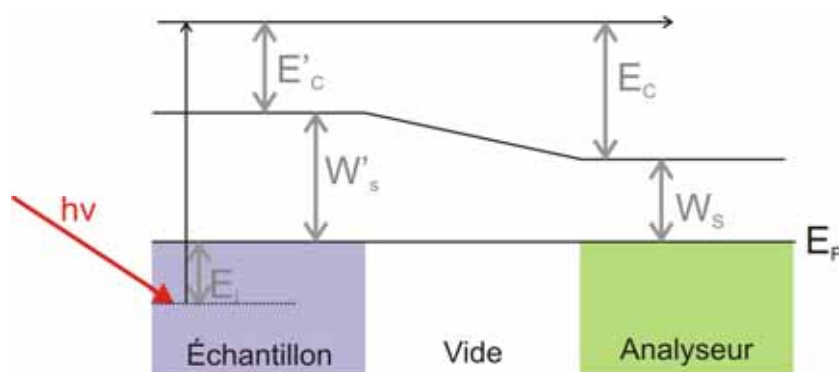


Figure A.2: Schéma du potentiel vu par un photoélectron d'énergie de liaison  $E_l$  éclairé par des photons d'énergie  $h\nu$ .  $E_C'$  et  $E_C$  correspondent à l'énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon et à l'entrée de l'analyseur, respectivement.  $W_s'$  et  $W_s$  sont respectivement les travaux de sortie de l'échantillon et de l'analyseur.

En utilisant une source de rayons X, il est possible, dans cette gamme d'énergie pour les photons incidents, d'étudier les niveaux électroniques profonds ou niveaux de cœur des

espèces chimiques. On parle alors de spectroscopie de photoélectrons de rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy ou XPS).

### Montage expérimental

La chambre d'analyse par photoémission est connectée sous UHV à la chambre MBE, avec une pression de base de  $6.10^{-11}$  mbar. Les études sont donc réalisées directement in situ et permettent de caractériser les échantillons à différents stades de leur croissance, sans pollution extérieure.

La chambre dispose de deux sources de photons: une source de rayons X et une lampe hélium à décharge émettant dans l'ultraviolet (non utilisée ici). La source de rayons X est un tube à double anticathode permettant de travailler, soit avec la raie  $K\alpha$  de magnésium émettant à 1253.6 eV, soit avec la raie  $K\alpha$  d'aluminium émettant à 1486.6 eV. Les résolutions en énergie totale sont, pour chacune des sources, de 0.7 et 0.9 eV. Le choix de la raie utilisée dépend du niveau électronique sondé. Les photoélectrons émis sont détectés par un analyseur hémisphérique équipé de cinq canaux de détection. Les échantillons étudiés sont collés à l'indium sur un porte-échantillon transférable et placés sur un manipulateur disposant des mouvements de rotation polaire ( $\theta$ ) et azimutale ( $\phi$ ). L'analyseur et les sources de photons sont fixes pendant l'enregistrement des spectres de photoémission. Les spectres de photoémission sont enregistrés à  $\theta$  fixé, avec une résolution de  $\pm 1^\circ$ . Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure A.3.

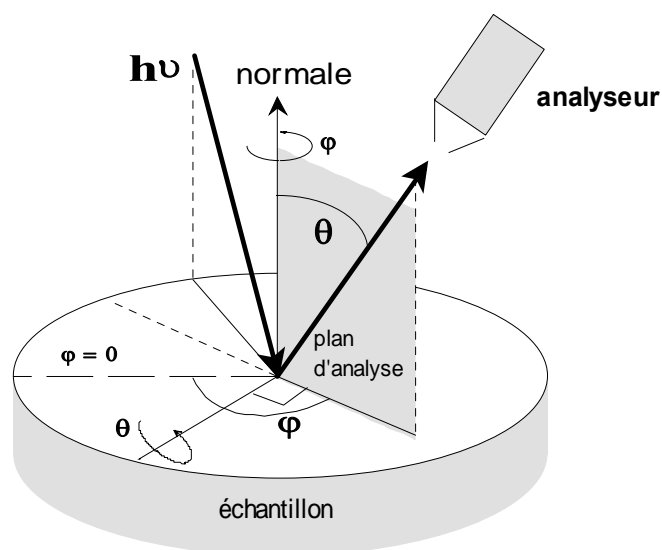


Figure A.3: Schéma du montage expérimental des mesures de photoémission et de diffraction des photoélectrons.  $h\nu$  correspond à l'énergie des photons incidents;  $\theta$  est l'angle polaire (angle de détection) défini par rapport à la normale à l'échantillon;  $\phi$  est l'angle azimutal défini par rapport à la projection de l'axe de l'analyseur sur l'échantillon.

Les photoélectrons élastiques ont un libre parcours moyen  $\lambda$  dans l'échantillon qui permet de définir la profondeur sondée:

$$I_V(z) = I_{V0} e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

avec  $I_V$  l'intensité intégrée de photoémission mesurée pour des photoélectrons ayant traversé une profondeur de matériau  $z$ , et  $I_{V0}$  l'intensité intégrée de photoémission non atténuée.

Par exemple, la contribution des atomes émetteurs situés à une profondeur  $d = 4 \lambda$  dans le signal total de photoémission est de 2 % par rapport à celle non atténuée des atomes émetteurs situés en surface ( $I_{V0}$ ).

Par ailleurs, l'analyse de l'évolution de l'intensité des photoélectrons en fonction de l'angle polaire permet de déterminer l'origine volumique ou surfacique d'une composante, en comparant deux espèces différentes via leurs niveaux d'énergie (du même ordre de grandeur, de haute énergie cinétique). Les photoélectrons, émis à une énergie donnée par des atomes incorporés en volume, sont partiellement réabsorbés dans la couche. L'atténuation exponentielle de l'intensité du flux  $I_V$  avec la distance parcourue par les photoélectrons de libre parcours moyen  $\lambda$  est exprimée par la relation suivante (en négligeant les effets de diffraction des photoélectrons):

$$I_V = I_{V0} e^{\frac{-z}{\lambda \cos \theta}}$$

avec  $z$  la profondeur de la couche sondée,  $\theta$  l'angle des photoélectrons par rapport à la normale à l'échantillon et  $I_{V0}$  l'intensité non atténuée des photoélectrons.

Le positionnement du détecteur influe sur la profondeur de matière sondée, à travers la variation de la distance parcourue par le photoélectron dans la matière, à une énergie donnée. Si cet électron est émis normalement à la surface ( $\theta = 0^\circ$ ), l'épaisseur de matière qu'il traverse est égale à la profondeur à laquelle il a été émis. En revanche, le même électron émis à un angle  $\theta$  de la normale voit son parcours dans la matière multiplié par un facteur  $(\cos \theta)^{-1} > 1$ , ce qui augmente sa probabilité de réabsorption ou de diffusion inélastique. L'atténuation de l'émission des photoélectrons venant du volume est donc plus grande quand le détecteur est orienté à un angle important par rapport à la normale de la surface de l'échantillon.

En revanche, les photoélectrons émis par des atomes situés en surface, à haute énergie cinétique, ne traversent pas de matière. Leur intensité  $I_S$  ne subit donc aucune atténuation, quel que soit l'angle  $\theta$ , et donc sa valeur est constante dans le demi-espace d'analyse, même si la mesure expérimentale en fonction de  $\theta$  indique des variations liées à la réponse instrumentale du système. Par conséquent, on s'attend à ce que le rapport  $I_S/I_V$  augmente avec  $\theta$ , alors que le rapport de deux contributions en volume  $I_{V1}/I_{V2}$  est constant.

Ainsi, en comparant le rapport d'intensité entre deux niveaux d'espèces chimiques différentes (dont les énergies sont proches), il est possible de discriminer une contribution surfacique d'une contribution volumique.

### **Etude du système Au/GaAs(001)**

Les spectres XPS ont d'abord été enregistrés sur la surface nue GaAs(001) reconstruite As(2\*4) puis sur la surface d'Au(110) du film de 15 nm d'Au déposé sur GaAs(001). Les niveaux électroniques étudiés sur la figure A.4 sont les niveaux de cœur As-2p<sup>1/2</sup> et Ga-2p<sup>3/2</sup>, obtenues respectivement avec les raies AlK $\alpha$  et MgK $\alpha$ . Les spectres sont représentés en fonction de l'énergie cinétique des électrons (non corrigée du travail de sortie de l'analyseur), les intensités sont normalisées à 1.

Afin de caractériser les spectres expérimentaux (position en énergie, profil des pics), il est nécessaire d'ajuster les courbes expérimentales avec des fonctions connues. En utilisant un logiciel de simulation numérique (IGOR), les courbes sont donc ajustées, soit par une fonction de Voigt (correspondant à la convolution d'une lorentzienne, pouvant avoir un

caractère asymétrique [125], par une gaussienne), soit par une fonction pseudo-Voigt (produit mixte d'une lorentzienne avec une gaussienne). Plusieurs paramètres sont ajustables par l'expérimentateur (nombre de composantes, type de fonction, largeur, hauteur, couplage spin-orbite, ...) qui se réfère aux valeurs tabulées.

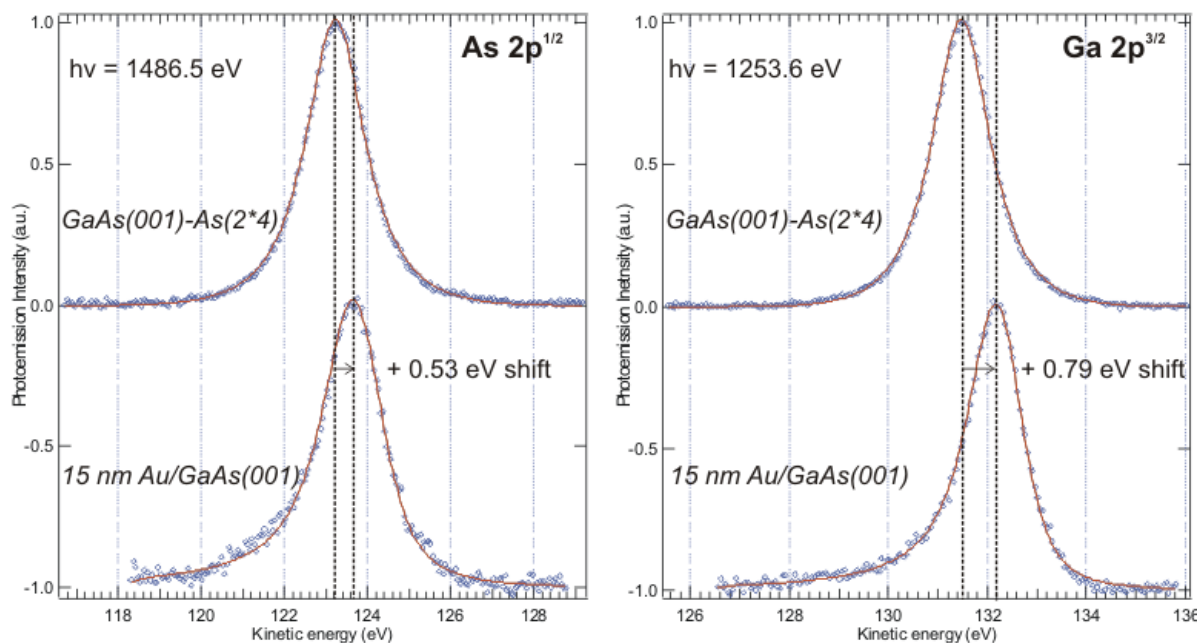


Figure A.4: Spectres XPS obtenus pour les niveaux de cœur  $As-2p^{1/2}$  et  $Ga-2p^{3/2}$ , à  $\theta = 0^\circ$ , avec les raies respectives  $AlK\alpha$  (1486.6 eV) et  $MgK\alpha$  (1253.6 eV). Les spectres en haut de la figure sont obtenus sur la surface nue  $GaAs(001)-As(2*4)$  et ceux en bas après le dépôt d'un film de 15 nm d' $Au(110)$ . Les points bleus correspondent aux valeurs expérimentales, le tracé rouge à l'ajustement par une fonction théorique. Les spectres sont normalisés à l'unité.

Ainsi, à partir des spectres expérimentaux (points bleus sur les spectres de la figure A.4), on réalise les ajustements suivants:

	surface étudiée	type de fonction	angle polaire $\theta$	position du pic $E_C$ (eV)	intensité intégrée (coups. $s^{-1}$ .eV)	largeur à mi-hauteur des pics (eV)
<b>As-2p<sup>1/2</sup></b>	$GaAs(001)-As(2*4)$	Pseudo-Voigt	$0^\circ$	123.22	$4.76 \cdot 10^4$	1.71
	$Au/GaAs(001)$	Voigt avec asymétrie	$0^\circ$	123.75	$1.06 \cdot 10^4$	1.58
	$Au/GaAs(001)$	Voigt avec asymétrie	$60^\circ$	123.75	$7.17 \cdot 10^3$	1.58
<b>Ga-2p<sup>3/2</sup></b>	$GaAs(001)-As(2*4)$	Pseudo-Voigt	$0^\circ$	131.47	$5.68 \cdot 10^4$	1.40
	$Au/GaAs(001)$	Voigt avec asymétrie	$0^\circ$	132.26	$8.05 \cdot 10^3$	1.21
	$Au/GaAs(001)$	Voigt avec asymétrie	$60^\circ$	132.26	$3.57 \cdot 10^3$	1.21



Deux résultats importants sont ici mis en évidence:

- après le dépôt de 15 nm d'Au, des intensités importantes des niveaux de cœur As-2p<sup>1/2</sup> et Ga-2p<sup>3/2</sup> à  $\theta = 0^\circ$  sont observées. À  $\theta = 60^\circ$ , ce signal reste conséquent, indiquant qu'il ne provient pas du substrat GaAs(001) (enterré sous 15 nm d'Au) mais que les atomes de Ga et d'As sont situés proches de la surface.

- après le dépôt de 15 nm d'Au, les positions des pics correspondant aux niveaux de cœur As-2p<sup>1/2</sup> et Ga-2p<sup>3/2</sup> sont décalées vers les énergies cinétiques plus grandes, de + 0.53 eV et + 0.79 eV respectivement. Ces déplacements à plus haute énergie révèlent une modification de l'environnement chimique locale de chacune des espèces Ga et As, avec une asymétrie dans le profil du pic révélant un caractère métallique dans l'environnement local. Il faut noter ici que le paramètre d'asymétrie a été fixé à la valeur obtenue pour une couche épaisse de gallium métallique déposé sur GaAs(001).

#### **Estimation des quantités d'As et de Ga à la surface d'Au(110)**

A partir de l'intensité intégrée des spectres expérimentaux, il est possible d'estimer la quantité de Ga et d'As présents à la surface d'Au(110). L'hypothèse de départ repose sur le fait que les spectres obtenus expérimentalement proviennent d'atomes de Ga et d'As situés exclusivement en surface, avec, d'après le tableau précédent:

$$\begin{aligned} I_0^{\text{exp}} &= \mathbf{8050 \text{ coups.eV/s}} \text{ pour Ga-2p}^{3/2} \\ I_0^{\text{exp}} &= \mathbf{10600 \text{ coups.eV/s}} \text{ pour As-2p}^{1/2} \end{aligned}$$

où  $I_0$  correspond au signal non atténué des atomes émetteurs situés en surface.

Pour obtenir une estimation de la quantité d'As et de Ga qui émettent ces intensités intégrées  $I_0^{\text{exp}}$ , nous devons les comparer aux valeurs  $I_0$  correspondant à une monocouche (notée MC) non atténuée de chacune des espèces (As,Ga). Pour cela, nous utilisons les intensités intégrées mesurées pour chacune des espèces, avant le dépôt du film d'or, sur le cristal de GaAs d'épaisseur infinie, présentant une reconstruction en surface As(2\*4).

Le monocristal GaAs(001) correspond à l'empilement successif de plans d'atomes As et de plans d'atomes de Ga séparés d'une distance  $a_{\text{GaAs}}/4$ . En approximant la reconstruction de surface GaAs(001)-As(2\*4) observée précédemment par RHEED et STM à une demi-monocouche d'atomes d'As en surface, on peut définir un cristal-modèle, schématisé sur la figure A.5.

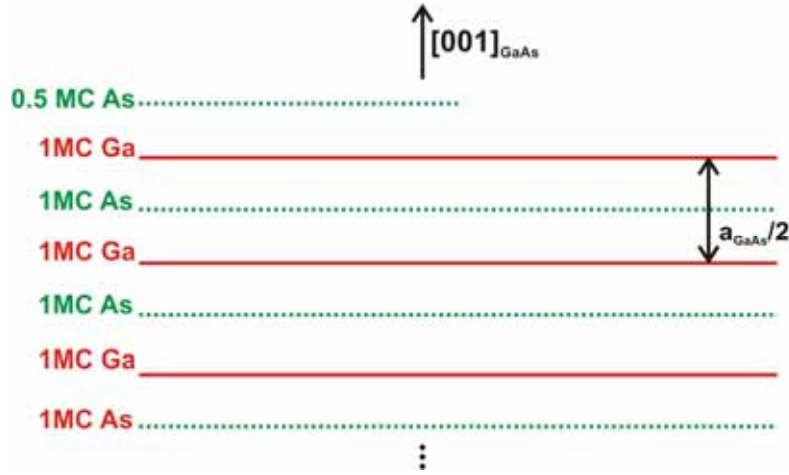


Figure A.5: Schéma du cristal-modèle d'épaisseur infinie utilisé pour déterminer les intensités  $I_0$  correspondant aux atomes émetteurs de Ga et d'As dans le cristal d'épaisseur infinie.

En négligeant les phénomènes de diffraction dans le monocristal, il est possible de définir, par exemple dans le cas du niveau de cœur  $Ga 2p^{3/2}$ , l'intensité intégrée  $I_n$  des atomes émetteurs de Ga situés dans un cristal de GaAs d'épaisseur définie par  $n$  plans atomiques de Ga, à  $\theta = 0^\circ$ :

$$I_n(Ga 2p^{3/2}) = I_0(Ga 2p^{3/2}) \left( 1 + e^{\frac{-a_{GaAs}}{2\lambda}} + e^{\frac{-2a_{GaAs}}{2\lambda}} + e^{\frac{-3a_{GaAs}}{2\lambda}} + \dots + e^{\frac{-na_{GaAs}}{2\lambda}} \right)$$

Cela revient à considérer que l'intensité totale du signal détecté correspond à la somme discrète des intensités provenant de chaque plan atomique du monocristal. Si l'épaisseur du cristal considéré tend vers l'infini, la relation précédente devient:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} I_n(Ga 2p^{3/2}) = \frac{I_0(Ga 2p^{3/2})}{1 - e^{\frac{-a_{GaAs}}{2\lambda}}}$$

Dans ce calcul, on a considéré que le dernier plan formant la surface du cristal GaAs(001) est un plan de Ga, or en reprenant le schéma du cristal défini dans la figure A.5, la moitié de ce plan d'atomes de Ga est recouvert d'un plan d'atomes d'As. En effet, il faut tenir compte de l'atténuation créée par la présence de cette demi-monocouche d'atomes d'As à la surface GaAs(001), située à une distance de  $a_{GaAs}/4$  du plan de Ga. L'intensité totale correspondant aux atomes émetteurs de Ga situés dans le cristal GaAs(001) d'épaisseur infinie et reconstruit en surface GaAs(001)-As(2\*4) est alors:

$$I_\infty(Ga 2p^{3/2}) = \lim_{n \rightarrow \infty} I_n(Ga 2p^{3/2}) = \frac{0.50 I_0(Ga 2p^{3/2})}{1 - e^{\frac{-a_{GaAs}}{2\lambda}}} \left( 1 + e^{\frac{-a_{GaAs}}{4\lambda}} \right)$$

Le calcul pour les atomes émetteurs d'As situés dans le cristal décrit par la figure A.5 donne une expression similaire à la relation ci-dessus.

A partir des spectres expérimentaux obtenus pour les niveaux de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> et As-2p<sup>1/2</sup>, les valeurs de I<sub>∞</sub> sont:

$$I_{\infty}(\text{Ga}) = 56\,800 \text{ coups.eV/s}$$

$$I_{\infty}(\text{As}) = 47\,600 \text{ coups.eV/s}$$

Les photoélectrons provenant des niveaux de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> et As-2p<sup>1/2</sup> (avec des énergies cinétiques respectives de 131 et 123 eV) ont un libre parcours moyen égal à  $\lambda \sim 0.43 \text{ nm}$  [126]. Nous obtenons ainsi les intensités d'une monocouche de Ga et d'une monocouche d'As non atténuées sur la surface GaAs(001):

$$I_0(\text{Ga } 2p^{3/2}) = 31840 \text{ coups.eV/s}$$

$$I_0(\text{As } 2p^{1/2}) = 26680 \text{ coups.eV/s}$$

En comparant ces valeurs avec les valeurs mesurées à la surface du système Au(110)/GaAs(001), on peut estimer les pourcentages atomiques de Ga et d'As émettant des photoélectrons à la surface Au(110):

$$x_{\text{Ga}} = \frac{I_0^{\text{exp}}(\text{Ga } 2p^{3/2})}{I_0(\text{Ga } 2p^{3/2})} = \frac{8050}{31840} = 0.25 \text{ MC}_{\text{GaAs}}$$

$$x_{\text{As}} = \frac{I_0^{\text{exp}}(\text{As } 2p^{1/2})}{I_0(\text{As } 2p^{1/2})} = \frac{10600}{26680} = 0.40 \text{ MC}_{\text{GaAs}}$$

A ce stade du calcul, il est important de rappeler que la densité surfacique d'atomes correspondant à une monocouche de GaAs orienté (001) est différente de celle correspondant à une monocouche d'Au orienté (110):

$$1 \text{ MC}_{\text{GaAs}(001)} \text{ équivaut à } 6.3 \cdot 10^{14} \text{ atomes/cm}^2;$$

$$1 \text{ MC}_{\text{Au}(110)} \text{ équivaut à } 8.5 \cdot 10^{14} \text{ atomes/cm}^2.$$

Les concentrations d'atomes de Ga et d'As définies par rapport à la surface Au(110) sont donc finalement:

$$x_{\text{Ga}} = 0.2 \pm 0.1 \text{ MC}_{\text{Au}} \text{ de Ga sur la surface Au(110)}$$

$$x_{\text{As}} = 0.3 \pm 0.1 \text{ MC}_{\text{Au}} \text{ d'As sur la surface Au(110)}$$

L'incertitude sur ces estimations est importante, du fait que ces calculs reposent sur plusieurs approximations:

- pour Au/GaAs, on considère que le signal  $I_0^{\text{exp}}$  des niveaux de cœur As-2p<sup>1/2</sup> et Ga-2p<sup>3/2</sup> provient d'atomes exclusivement situés à la surface Au(110), on ne tient pas compte ici de la possibilité de considérer des atomes en sub-surface d'Au(110);

- pour l'échantillon de référence, on ne considère pas les phénomènes de diffraction des photoélectrons sur l'expression de l'intensité  $I_\infty$  mesurée. Pourtant, ces phénomènes peuvent induire des variations d'intensité de l'ordre de 30 à 50 %;

Toutes ces approximations sont prises en compte dans la barre d'incertitude des estimations qualitatives des quantités d'atomes de Ga et d'As à la surface Au(110). On peut aussi noter qu'un calcul effectué à partir d'un autre échantillon de référence (1 monocouche de GaAs/AlAs(9nm)) valide cette estimation.

## **Annexe B.2: Analyse structurale: diffraction des photoélectrons (XPD)**

### **Principe**

Les diagrammes de diffraction des photoélectrons X (X-Ray photoelectron diffraction ou XPD) peuvent être obtenus en mesurant l'intensité de photoémission d'un niveau d'énergie électronique donné, excité par des rayons X, en fonction de la direction d'émission des photoélectrons. Des modulations de l'intensité de photoémission peuvent être observées. Ces modulations résultent des interférences entre les fonctions d'onde associées aux électrons provenant directement des atomes émetteurs et aux électrons diffusés élastiquement par les atomes environnants.

Expérimentalement, on effectue des balayages, soit de l'angle polaire  $\theta$  (en gardant  $\phi$  constant) de  $-10^\circ$  à  $70^\circ$ , soit de l'angle azimutal  $\phi$  (en gardant  $\theta$  constant) de 0 à  $360^\circ$ , selon les niveaux électroniques étudiés.

La diffraction des photoélectrons est divisée en deux régimes énergétiques [81,127,128] distinguant la forme du facteur de diffusion élastique des atomes en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons:

- à faible énergie cinétique des photoélectrons (50-200 eV), le facteur de diffusion des atomes est plutôt isotrope, avec une diffusion des photoélectrons possible dans plusieurs directions de l'espace. Le facteur de diffusion présente plusieurs lobes: un lobe en avant, un lobe en arrière (rétrodiffusion), ainsi que des lobes latéraux (cf. figure A.6). Au fur et à mesure que l'énergie cinétique augmente, le lobe en avant devient plus important, la taille des autres lobes diminue. A basse énergie cinétique, la diffusion est sensible au potentiel de tous les atomes voisins de l'émetteur. Le libre parcours moyen des électrons, dans cette gamme d'énergie, est faible ( $\lambda \sim 0.6$  nm). Dans ce cas, la diffraction des photoélectrons est surtout utilisée pour étudier les atomes de surface et des premières couches atomiques voisines de la surface. En se plaçant à un angle  $\theta$  fixe (souvent rasant), l'enregistrement des intensités en fonction de l'angle azimutal  $\phi$  permet, par comparaison avec les modèles théoriques, de connaître l'environnement cristallographique local autour d'un atome émetteur qui rétrodiffuse sur les atomes voisins [129].

- à haute énergie cinétique des photoélectrons (au-dessus de 200 eV), le facteur de diffusion des atomes est très anisotrope par la présence d'un lobe vers l'avant très important [130], avec un phénomène de « diffusion vers l'avant » prédominant [131]. La conséquence directe de la forme anisotrope du facteur de diffusion est l'interprétation plus simple des diagrammes expérimentaux, présentant des pics d'intensités renforcés dans les directions de fortes densités atomiques du cristal et des pics secondaires liés aux interférences entre les différentes fonctions d'onde électroniques. Il est donc possible d'obtenir des informations directes sur la symétrie de la structure cristalline et repérer les directions des principaux axes de symétrie.

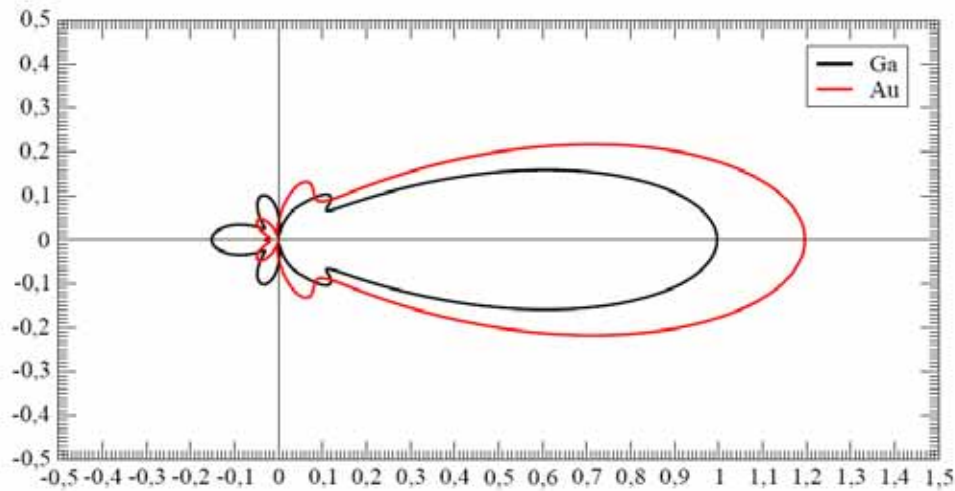


Figure A.6: Diagrammes polaires des facteurs de diffusion atomiques des atomes de Ga et Au vus par les photoélectrons, d'énergie cinétique de 137 eV (~ énergie cinétique des photoélectrons émis par le niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du Ga). Les facteurs atomiques présentent un lobe principal vers l'avant mais aussi des lobes secondaires indiquant que la diffusion est importante selon les directions associées à ces lobes.

Cependant, la forme générale des modulations XPD, constituées à la fois de pics d'intensités liés aux directions de forte densité atomique (à haute énergie cinétique de photoélectrons), mais aussi de structures secondaires complexes liées aux interférences des fonctions d'onde électroniques peut rendre difficile la lecture des diagrammes. Aussi il est nécessaire de développer des outils théoriques permettant de rendre compte des résultats observés.

#### Résultats à haute énergie cinétique : « diffusion vers l'avant »

Dans le cas du système Au/GaAs(001), la diffraction des photoélectrons nous apporte des informations structurales sur le système, à la fois en volume mais aussi en surface. Les premières études sont réalisées à haute énergie cinétique.

La figure A.7(a) présente les modulations de l'intensité de photoémission du niveau de cœur Au-4f (photoélectrons d'énergie cinétique de 1401 eV excité par la raie AlK $\alpha$ ), en fonction de l'angle polaire, pour deux plans d'analyse différents: (001)<sub>Au</sub> et (-110)<sub>Au</sub>, dont les représentations sont indiquées par la figure A.7(b).

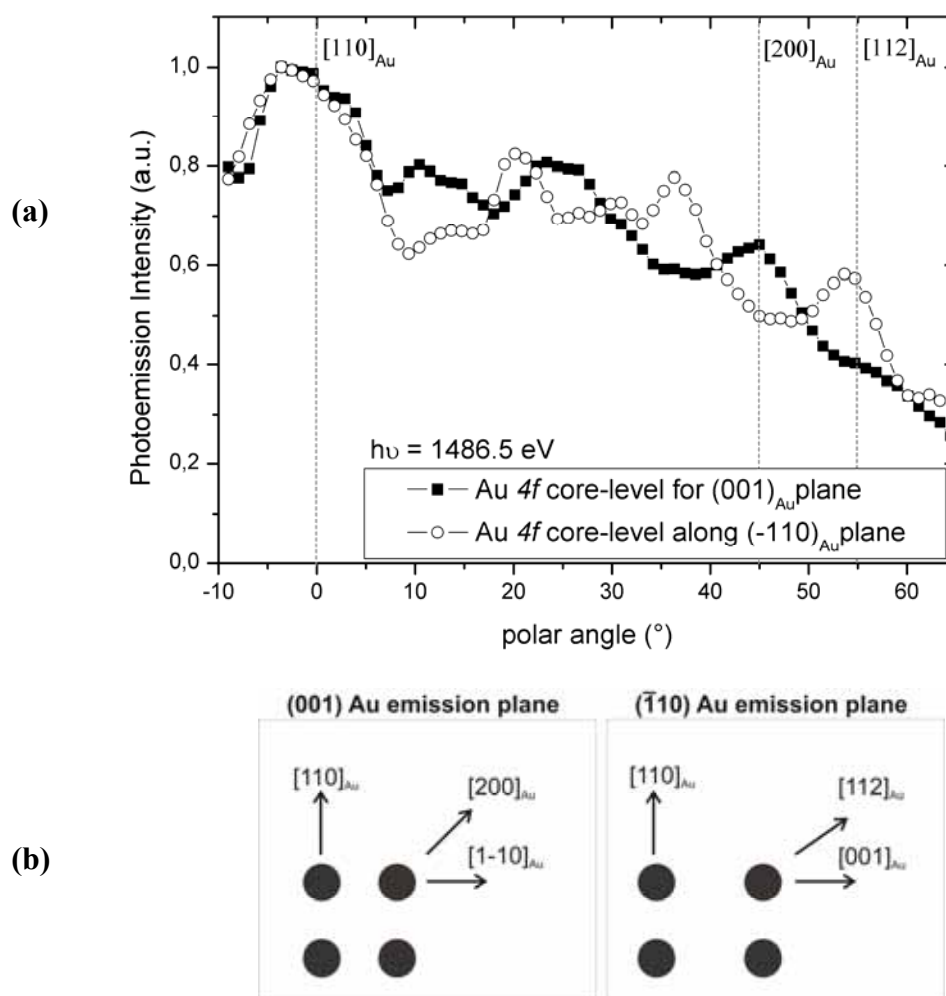


Figure A.7: (a) Modulations XPD du niveau de cœur Au-4f excité par un rayonnement AlK $\alpha$ , pour deux plans d'émission d'Au, représentés en (b) avec les atomes d'Au (symbolisés par des sphères noires: (001) et (-110))

Les modulations observées sont directement corrélées à l'épitaxie du film Au(110). En effet, les renforcements d'intensité, observés à  $\theta = 0^\circ$  (direction [110]<sub>Au</sub>),  $45^\circ$  (direction [200]<sub>Au</sub>) et  $55^\circ$  (direction [112]<sub>Au</sub>), correspondent à la « diffusion vers l'avant » des photoélectrons selon les directions de forte densité atomique, qui sont respectivement [110]<sub>Au</sub>, [200]<sub>Au</sub> et [112]<sub>Au</sub>, en accord avec les plans d'émission représentés sur la figure A.7(b) où les lignes de forte densité atomique sont situées aux mêmes angles  $\theta$ . Les structures intermédiaires observées correspondent aux interférences d'ordre plus élevé entre les fonctions d'onde associées aux photoélectrons directement émis ou élastiquement diffusés. Ces résultats permettent de confirmer la relation d'épitaxie (3.19) déjà mise en évidence par les mesures RHEED et STM.

Pour comparer les intensités de photoémission émises par les atomes de Ga et d'As à celles émises par les atomes d'Au, il faut étudier des photoélectrons d'énergie cinétique semblable à ceux émis par le niveau de cœur Au-4f (photoélectrons correspondants d'énergies cinétiques 1401 eV la raie AlK $\alpha$  et 1165 eV pour la raie MgK $\alpha$ ). On étudie ici l'évolution des intensités de photoémission associées aux transitions Auger As et Ga L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub>, situées respectivement à des énergies cinétiques de 1222 eV (raie AlK $\alpha$ ) et 1063 eV (raie MgK $\alpha$ ).

La figure A.8 présente deux diagrammes polaires XPD associés aux transitions Auger As et Ga  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ , dans le plan d'émission (1-10)<sub>GaAs</sub>. Les diagrammes observés sont similaires pour le plan d'émission (110)<sub>GaAs</sub>.

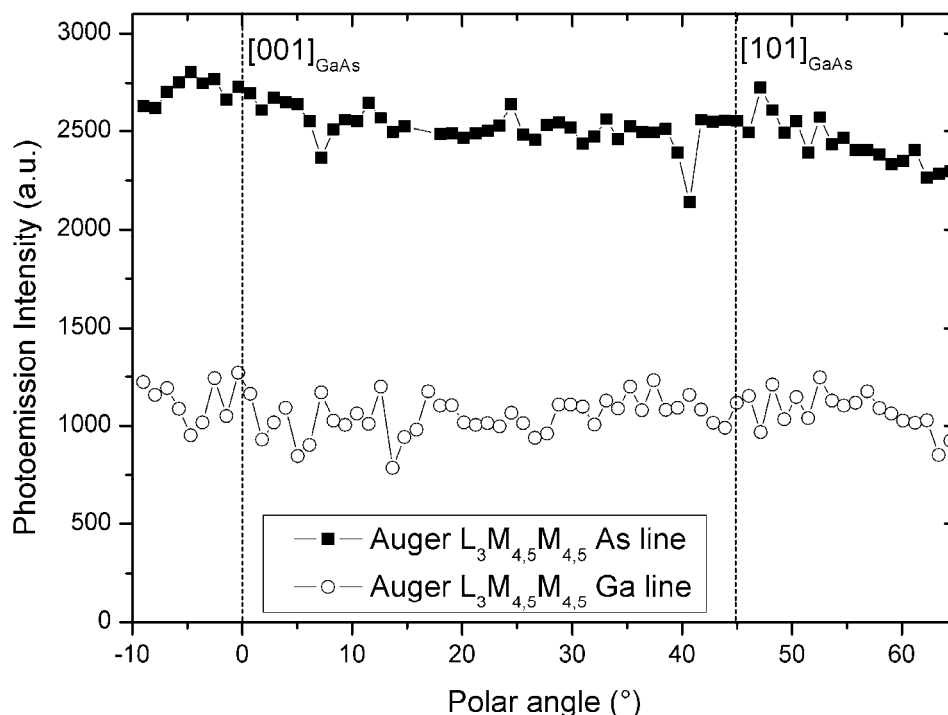


Figure A.8: Diagrammes XPD dans le plan d'émission (1-10)<sub>GaAs</sub>, présentant l'évolution des intensités de photoémission des transitions Auger As et Ga  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  en fonction de l'angle polaire  $\theta$  (raies AlK $\alpha$  et MgK $\alpha$  respectivement utilisées).

L'évolution des intensités de photoémission des transitions Auger As et Ga  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  en fonction de l'angle polaire est monotone. Aucune modulation n'est observée, ce qui conduit aux conclusions suivantes: les atomes de Ga et d'As sont situés en surface et/ou dans un arrangement atomique désordonné.

Afin de connaître la position des atomes de Ga et d'As (en volume ou en surface), il faut étudier le rapport des intensités de photoémission des atomes de Ga et d'As sur l'intensité de photoémission des atomes d'Au situés en volume, en comparant des photoélectrons de même énergie cinétique. La normalisation par rapport aux intensités émises par les atomes d'Au permet de s'affranchir des variations d'intensité liées à la réponse instrumentale.

La figure A.9 présente le rapport des deux diagrammes polaires XPD associés aux transitions Auger As et Ga  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  sur le diagramme XPD associé au niveau de cœur Au-4f, dans le plan d'émission (1-10)<sub>GaAs</sub> (mêmes observations dans le plan d'émission (110)<sub>GaAs</sub>). Les courbes correspondant à ces rapports sont normalisées par rapport à leurs minimums respectifs pour une meilleure visibilité des courbes.

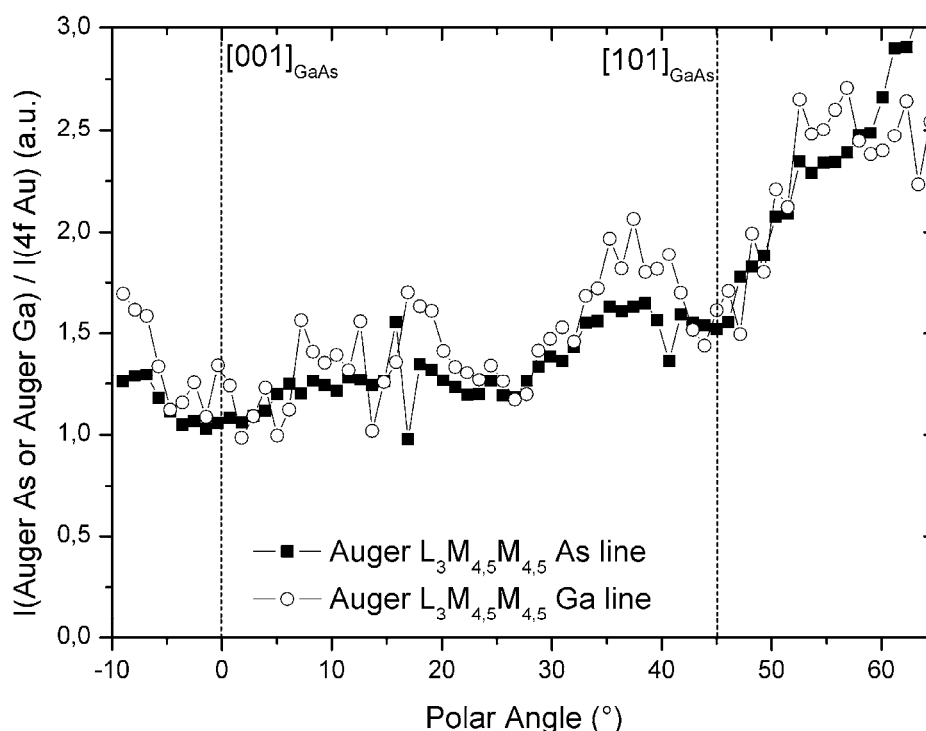


Figure A.9: Diagrammes XPD dans le plan d'émission  $(1-10)_{\text{GaAs}}$ , présentant l'évolution des intensités de photoémission des transitions Auger As et Ga  $L_{3,4,5}M_{4,5}M_{4,5}$  en fonction de l'angle polaire  $\theta$  (raies AlK $\alpha$  et MgK $\alpha$  respectivement utilisées), normalisées par rapport aux diagrammes XPD du niveau électronique Au-4f puis normalisées par rapport à leurs minimums respectifs.

Dans les deux cas, l'intensité de photoémission augmente avec l'angle polaire  $\theta$  de la même manière, signe d'une distinction entre la contribution de surface associée aux atomes émetteurs Ga et As, et la contribution de volume associée aux atomes émetteurs Au. On peut remarquer ici des modulations, uniquement reliées à celles du diagramme XPD du niveau électronique Au-4f (cf. figure A.7(a)).

L'augmentation des rapports d'intensité en fonction de l'angle polaire  $\theta$  présentés dans la figure A.9 montre clairement que les atomes de Ga et d'As sont situés à la surface de l'échantillon. L'absence de pics d'intensité renforcée pour des directions de fortes densités atomiques, à haute énergie cinétique, observée sur la figure A.8 peut donc être interprétée de la manière suivante: si l'on suppose que les atomes d'As et de Ga sont ordonnés, on peut conclure qu'il n'y a pas d'atome diffuseur entre l'atome émetteur (de Ga ou d'As) et l'analyseur. Les atomes émetteurs As et Ga sont majoritairement situés à la surface du film Au(110), correspondant à des quantités estimées à  $0.2 \pm 0.1$  monocouches de Ga et  $0.3 \pm 0.1$  monocouches d'As (cf. calculs précédents). La question « est-ce que les atomes de Ga et d'As sont dans une phase ordonnée ? » restant ouverte, on utilise la diffraction des photoélectrons à basse énergie cinétique des photoélectrons qui permet d'être beaucoup plus sensible à la rétrodiffusion.



### Résultats à basse énergie cinétique : rétrodiffusion

Aux faibles énergies cinétiques, le facteur de diffusion atomique est moins anisotrope et présente des lobes plus ou moins prononcés selon différentes directions de l'espace (cf. figure A.6). Par conséquent, les phénomènes de rétrodiffusion existent, et les diagrammes expérimentaux peuvent présenter des modulations liés aux interférences entre les fonctions d'onde électroniques provenant de l'atome émetteur et des atomes diffuseurs dans son environnement local.

Comme les atomes émetteurs Ga et As sont situés près ou à la surface de l'échantillon, les diagrammes de diffraction des photoélectrons présentés ici sont réalisés à angle polaire rasant fixé  $\theta$  (55-65°). Ils montrent l'évolution des intensités de photoémission d'un niveau de cœur donné en fonction de l'angle azimutal  $\phi$  (cf. montage expérimental figure A.3).

La figure A.10 présente les diagrammes XPD azimutaux des intensités de photoémission des niveaux de cœur As-2p<sup>1/2</sup> et Ga-2p<sup>3/2</sup> obtenus à  $\theta = 65^\circ$ , en utilisant la raie de photons AlK $\alpha$ . Ces diagrammes correspondent à des photoélectrons de basse énergie cinétique, permettant d'apporter des informations sur l'environnement structural local. Le diagramme associé au niveau de cœur As-2p<sup>1/2</sup> ne présente aucune modulation; le diagramme associé au niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> présente des modulations complexes, avec l'existence de deux plans miroirs de symétrie situés à 90° l'un de l'autre, selon les directions [1-10]<sub>Au</sub> et [001]<sub>Au</sub>.

La figure A.11 présente les modulations observées sur les diagrammes XPD azimutaux associé au niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> pour différents angles polaires  $\theta = 55^\circ, 60^\circ$  et  $65^\circ$ , avec la raie MgK $\alpha$  de la source X. On retrouve les mêmes miroirs de symétrie que précédemment, avec des modulations assez complexes. Des pics de forte intensité apparaissent aux angles 140° et 220°.

L'absence de modulations pour le diagramme associé au niveau de cœur As-2p<sup>1/2</sup> (cf. figure A.10) nous permet de conclure que les atomes d'As situés à la surface ne présentent pas d'ordre à longue distance. En revanche, les modulations dans les diagrammes associés au niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> (cf. figures A.10 et A.11) indiquent que les atomes de Ga émetteurs sont dans un environnement ordonné proche de la surface.

Précédemment, les études de la surface d'Au par RHEED et STM ont révélé l'existence d'une croissance épitaxiée originale d'un film Au(110)/GaAs(001) présentant une reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2). On peut donc, dès à présent, exclure la participation des atomes d'As à la reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2) observée par RHEED et STM. Nos résultats indiquent plutôt l'implication des atomes de gallium dans la reconstruction de surface.

Afin d'obtenir davantage d'informations sur l'environnement local des atomes de Ga à partir des diagrammes, il est nécessaire de réaliser des simulations de diffusion multiple. L'interprétation simple des diagrammes dans l'approximation de la diffusion vers l'avant n'est pas valable à faible énergie cinétique des photoélectrons, car les facteurs de diffusion sont beaucoup plus isotropes qu'à haute énergie. On ne s'intéressera dans la suite qu'à la simulation des diagrammes de diffraction des photoélectrons par les atomes de Ga à basse énergie cinétique.

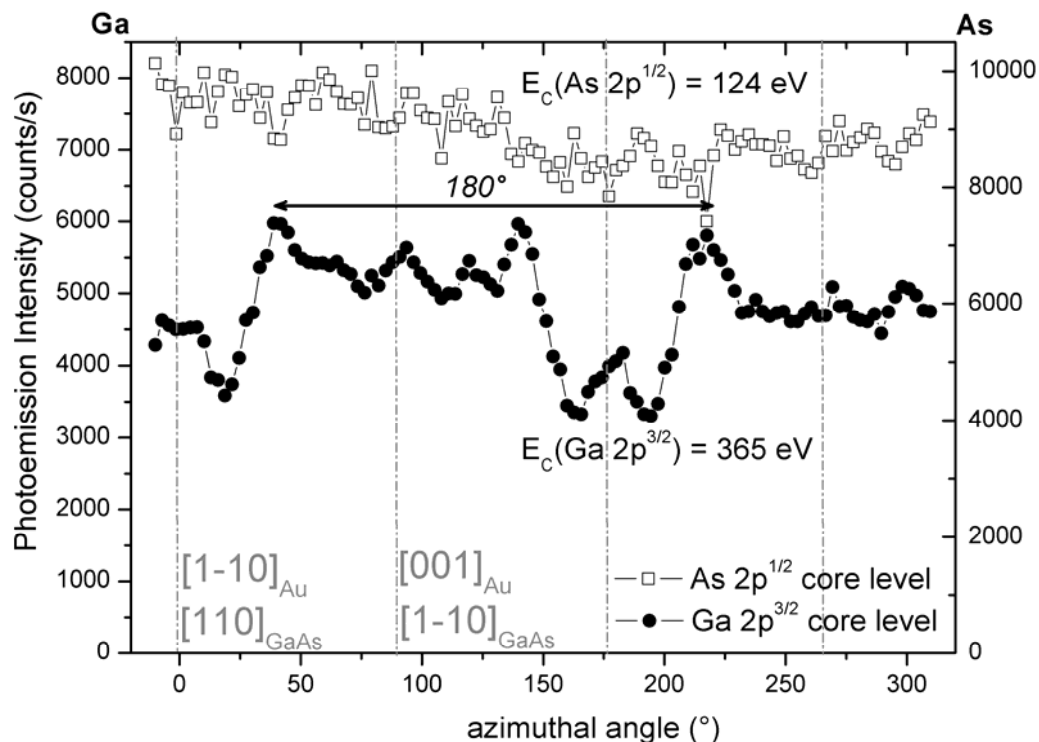


Figure A.10: Diagrammes XPD azimutaux, réalisés à  $\theta = 65^\circ$ , associés aux intensités de photoémission des niveaux de cœur  $\text{As-}2p^{1/2}$  et  $\text{Ga-}2p^{3/2}$  (raie  $\text{AlK}\alpha$ ). Les directions principales respectives du substrat  $\text{GaAs}(001)$  et du film d' $\text{Au}(110)$  sont indiquées par les lignes grises en pointillés.

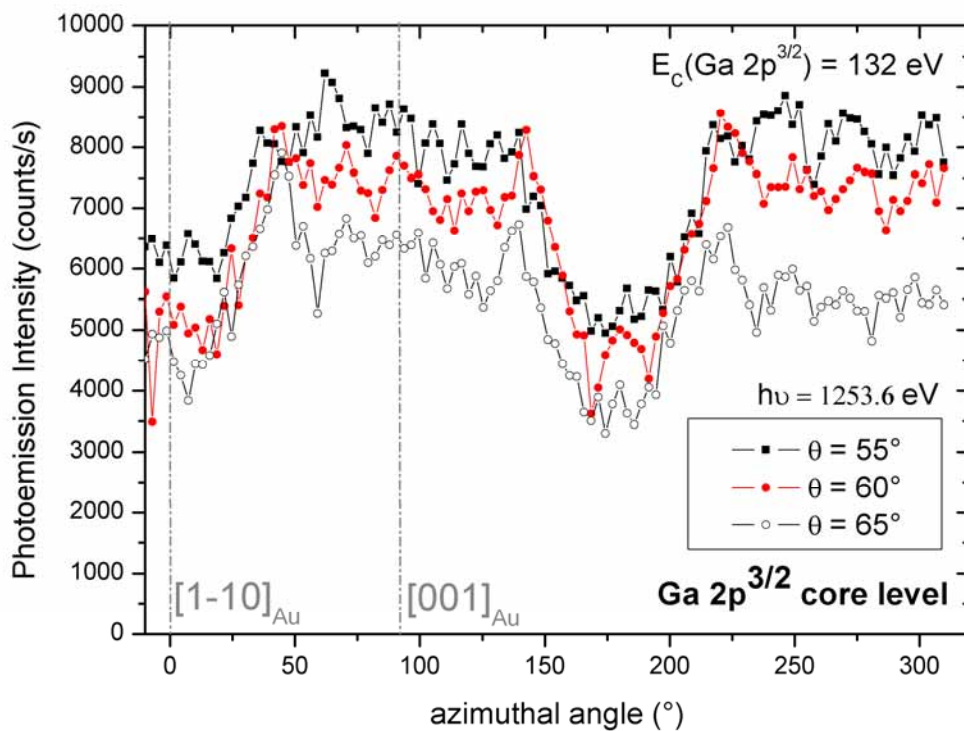


Figure A.11: Diagrammes XPD azimutaux, réalisés à  $\theta = 55^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $65^\circ$ , associés aux intensités de photoémission du niveau de cœur  $\text{Ga-}2p^{3/2}$  (raie  $\text{MgK}\alpha$ ).

**Annexe B.3: Etude des diagrammes XPD à basse énergie par la diffusion multiple****Modélisation : diffusion multiple**

Afin de comprendre les modulations d'intensité en fonction de l'angle d'émission, des modèles théoriques et des simulations numériques (développés par D. Sébilleau au laboratoire) sont nécessaires pour interpréter les spectres expérimentaux. Pour comprendre le principe de cette modélisation, le lecteur pourra se référer aux thèses de D. Agliz et C. Assi Kondo [127,128].

De manière générale, l'intensité des photoélectrons dépend de trois termes principaux:

- un terme relié à l'excitation optique,
- un terme relié à la propagation dans le cristal,
- un terme relié à l'échappement (analyseur).

Les programmes de calcul reposent sur la diffusion multiple, considérant la diffusion de proche en proche d'un photoélectron (émis par un atome) par les atomes environnants, dans un cristal défini par un amas constitué de  $N$  atomes. Dans le cristal, la propagation du photoélectron le long d'un chemin depuis l'atome émetteur 0 jusqu'au dernier atome  $j$  peut être décrite comme une succession de propagations libres entre deux sites (terme propagateur) et de diffusions élastiques par les sites atomiques (matrices de transition).

Ces deux termes se combinent en une matrice dite de diffusion multiple, qui décrit la propagation des photoélectrons dans le cristal, en présence d'un potentiel. On l'exprime généralement dans la base orthonormée d'ondes sphériques. La taille de cette matrice dépend de la valeur maximale du moment orbital  $l_{\max}$  autorisée par ces ondes sphériques (définissant les niveaux électroniques) et du nombre d'atomes  $N$  constituant l'amas. Les dimensions de la matrice sont:  $N (l_{\max} + 1)^2 * N (l_{\max} + 1)^2$ . Ainsi, plus le nombre de niveaux électroniques à considérer  $l_{\max}$  est grand (nécessaire pour des énergies cinétiques de photoélectrons importantes) ou plus le nombre  $N$  d'atomes constituant l'amas est grand, plus la taille de la matrice est importante.

L'opérateur de chemin définissant l'ensemble des contributions des chemins joignant l'atome 0 à  $j$  est défini par l'inverse de la matrice décrite ci-dessus. Pour évaluer les éléments de matrice de cet opérateur, on utilise le plus souvent une des deux méthodes suivantes:

- une méthode itérative, utilisant un développement en série de la diffusion multiple: ce développement est possible seulement si la convergence existe et est atteinte rapidement (termes aux ordres supérieurs pouvant être ainsi négligés);
- soit une méthode dite « complète », calculant l'inversion de matrice définissant la diffusion multiple. Par ce calcul, tous les diffuseurs (jusqu'à l'infini) sont pris en compte. Cette seconde méthode nécessite d'autant plus de mémoire que l'énergie cinétique des électrons et la taille de l'amas constitué de  $N$  sites atomiques considéré augmentent.

A partir de cette théorie, la modélisation du système Au/GaAs(001) est réalisée ici par D. Sébilleau.

### Modélisation du système Au(110)/GaAs(001)

Tous les calculs réalisés ici correspondent à une excitation des photons associés à la raie MgK $\alpha$  (plus faibles énergies cinétiques). L'énergie cinétique des photoélectrons émis du niveau de cœur de Ga-2p<sup>3/2</sup> est de 140 eV.

Il faut d'abord définir le cristal à étudier, c'est-à-dire définir la structure cristallographique de l'amas constitué de N atomes. En volume, cet amas est constitué d'atomes d'Au organisés dans une structure CFC selon Au(110). Les diagrammes de diffraction des photoélectrons mesurés à haute énergie cinétique (cf. figure A.8) ne montrant pas de modulation en fonction de l'angle d'émission, la majorité des photoélectrons émis sont donc issus d'atomes de Ga émetteurs tels qu'il n'y a pas d'atome diffuseur entre ces derniers et l'analyseur. Par conséquent, nous considérons pour les simulations, dans un premier temps, des modèles de structures de surface où seul le plan de surface contient des atomes de Ga.

Les deux modèles les plus simples qui permettent de décrire les résultats expérimentaux sont les suivants (schématisés sur la figure A.12):

- premier modèle: la surface est complètement occupée par un alliage de surface AuGa formé par deux sous-réseaux d'atomes de Ga et d'Au, décalés de  $\frac{1}{2} \vec{i}$  (ou  $\frac{1}{2} \vec{j}$ ), avec  $\vec{i}$  et  $\vec{j}$  les vecteurs de base définissant la maille de la surface reconstruite Au(110);
- second modèle: la surface est à demi-occupée par un réseau d'atomes de Ga occupant seulement un site sur deux de la surface Au(110) (les autres sites restant vacants).

Ces modèles ont été envisagés pour expliquer les reconstructions de surface c(2\*2) observées sur des films Si/Cu(110) [132,133] et Mn/Cu(110) [134].

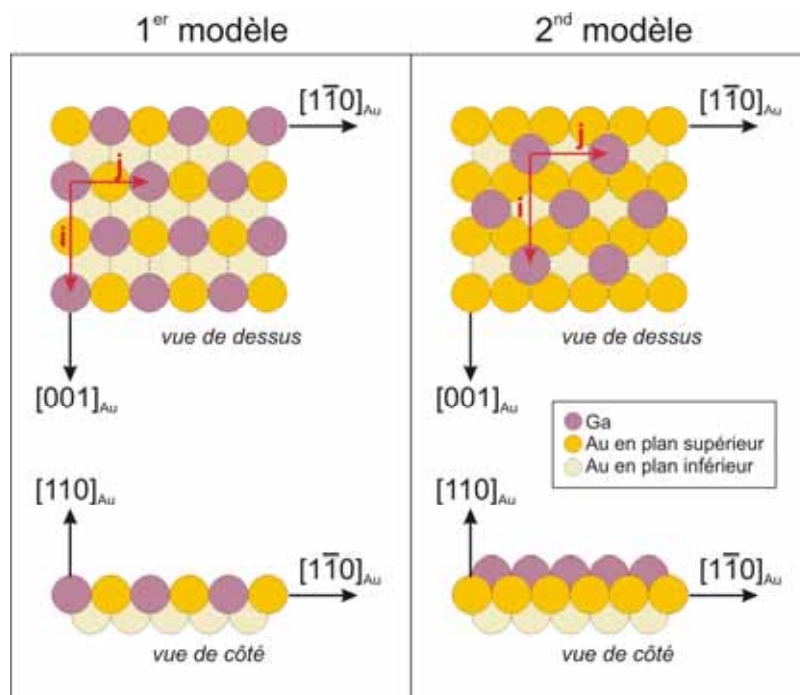


Figure A.12: Deux modèles simples permettant de décrire la reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2) observée expérimentalement par RHEED et STM.

Tout d'abord, pour ne pas consommer des temps de calcul trop importants, nous avons réalisé des calculs utilisant la méthode d'inversion de la matrice de diffusion multiple, avec des amas de taille réduite ( $< 10$  atomes), puis comparé les résultats obtenus avec les diagrammes expérimentaux.

Un amas de huit atomes est défini: l'atome émetteur de Ga et ses sept premiers atomes d'Au voisins; il est représenté par l'insert de la figure A.13.

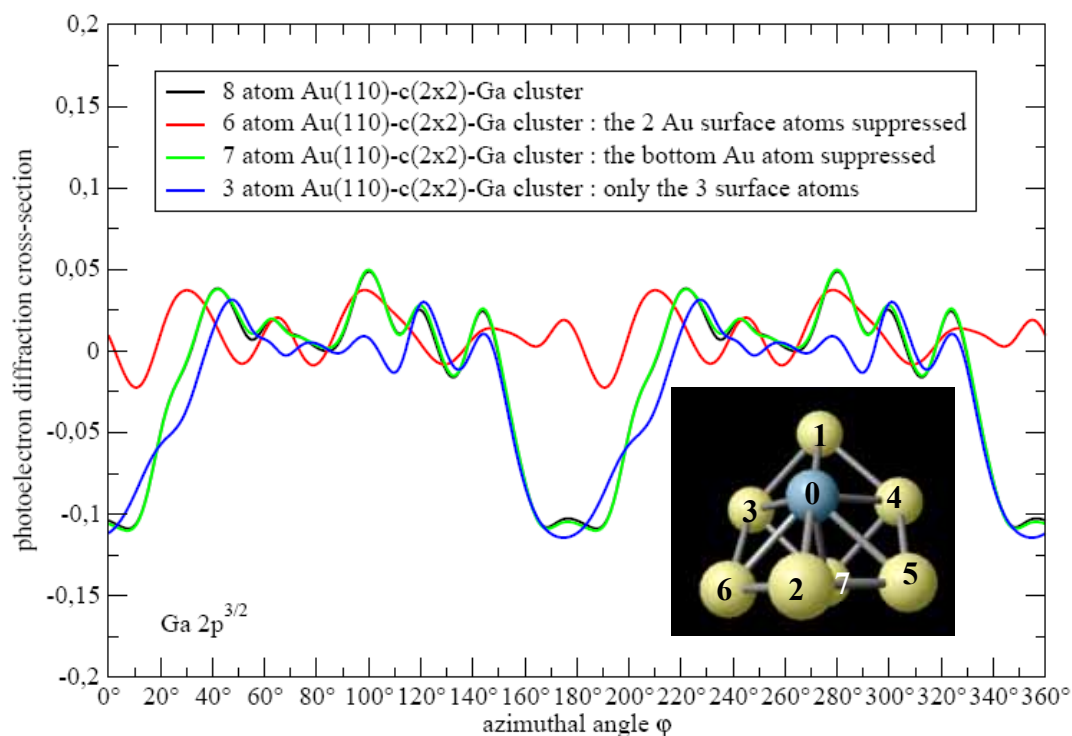


Figure A.13: Diagrammes XPD azimutaux calculés pour le niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> à  $\theta = 65^\circ$ , pour différentes tailles d'amas. L'insert montre l'amas de 8 atomes, l'atome émetteur de Ga en bleu et ses 7 premiers atomes d'Au voisins. Les atomes 0, 1 et 2 sont dans le plan de surface, les atomes 3, 4, 5 et 6 dans le premier plan sous la surface et l'atome 7 dans le deuxième plan sous la surface.

La figure A.13 présente les diagrammes de diffraction azimutaux des photoélectrons émis par le niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup>, pour différents environnements, à  $\theta = 65^\circ$ :

- amas constitué de huit atomes (sept premiers voisins de l'atome 0 de Ga situé en surface)
- le même amas en supprimant les atomes 1 et 2 d'Au situés en surface
- le même amas en supprimant l'atome 7 d'Au situé le plus loin de la surface
- amas constitué des trois atomes situés en surface, l'atome 0 de Ga et ses deux premiers voisins 1 et 2 d'Au.

Le diagramme calculé en considérant un environnement cristallographique local autour des atomes de Ga tel que ses atomes premiers voisins, atomes d'Au, sont situés uniquement dans le volume (correspondant au trait rouge), montre un fort désaccord avec les résultats expérimentaux. En effet, le diagramme calculé ne présente pas de chute d'intensité à  $0^\circ$  et  $180^\circ$ . Ce résultat nous permet d'exclure le second modèle de la reconstruction de surface (cf. figure A.12) pour expliquer les observations expérimentales.

Le diagramme correspondant à un environnement cristallographique autour de l'atome de Ga, constitué uniquement de deux atomes d'Au en surface, reproduit la forme générale des diagrammes observés expérimentalement. La forme des diagrammes évolue peu lorsque les atomes d'Au en volume sont pris en compte. Ces amas permettent de décrire de manière très simplifiée le premier modèle.

Ces simulations suggèrent donc que la reconstruction observée est due à un alliage de surface. L'essentiel des structures dans les diagrammes de diffraction enregistrés à  $\theta = 65^\circ$  sont dues à la diffusion des photoélectrons (émis par les atomes de Ga) sur les atomes d'Au principalement dans le plan de surface. Cependant, pour simuler plus précisément les diagrammes expérimentaux, il est nécessaire de considérer des amas de dimensions plus importantes.

#### **Méthode de calcul utilisée: inversion de matrice**

L'opérateur de chemin, permettant d'obtenir les diagrammes de diffraction des photoélectrons, est calculé selon les deux méthodes de calcul.

Le développement en série de la matrice de diffusion multiple, définie pour un amas de 79 atomes, est effectué, à l'ordre 3, puis à l'ordre 4. Les résultats obtenus pour ces deux ordres sont très différents. Afin de comparer ces développements en série au calcul exact (du point de vue de la diffusion multiple) réalisé par la seconde méthode, on applique l'inversion de matrice à ce même amas. Le résultat obtenu est en fort désaccord avec ceux des développements en série, même à l'ordre 4, ce qui signifie que le calcul à l'ordre 4 -qui représente un calcul de plusieurs jours- ne converge toujours pas. Le calcul aux ordres plus élevés est nécessaire, ce qui demande des temps de calcul extrêmement longs, d'autant plus que l'amas est grand.

On choisit donc l'inversion de matrice pour réaliser les simulations, avec un amas le plus grand possible vis à vis des capacités de mémoire disponibles de la machine (4 Go). Les dimensions de la matrice sont ainsi définies pour  $l_{\max} = 8$  et  $N = 140$  atomes, soit  $11340 \times 11340$ . De plus, la similitude entre les résultats obtenus à partir d'un amas de 79 atomes et de celui de 140 atomes montre bien que la convergence est presque atteinte, en termes de taille d'amas.

La figure A.14 permet de visualiser dans l'espace 3D l'amas défini pour les calculs. Il est constitué de  $N = 140$  atomes au total, avec une densité surfacique égale à 1, dont un site sur deux est occupé par un atome de Ga (représenté par une sphère verte), l'autre site étant occupé par l'atome d'Au (sphère grise), décrivant ainsi le premier modèle de l'alliage de surface AuGa.

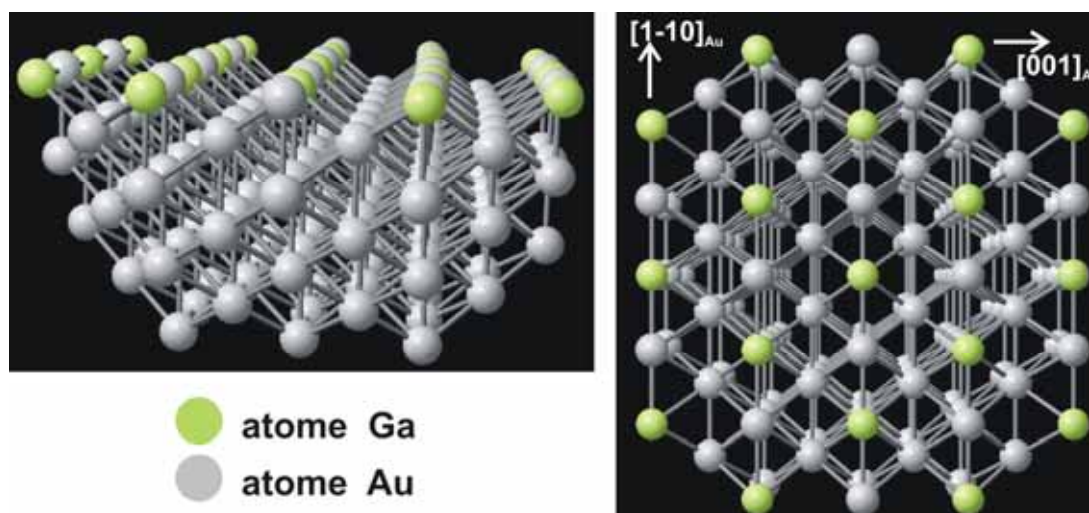


Figure A.14: Amas de 140 atomes (Au ou Ga), représentés par des sphères, vu de profil (à gauche) et vu de dessus (à droite).

La direction  $[1-10]_{\text{Au}}$  correspond à un angle azimutal  $\varphi = 0^\circ$ .

En optimisant le potentiel interne de l'amas (ici  $V_{\text{int}} = 12$  eV), les diagrammes de diffraction des photoélectrons azimutaux ont été calculés pour le niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup> en fonction de la taille de l'amas (constitué de 8, 12 ou 140 atomes), à  $\theta = 65^\circ$ . Par comparaison avec le diagramme expérimental, la forme générale des intensités de photoémission apparaît dès 8 atomes, mettant en évidence le caractère dominant de l'environnement cristalllographique local des atomes émetteurs sur les diagrammes obtenus. Au fur et à mesure que le nombre d'atomes constituant l'amas augmente, les structures se dessinent, et les pics observés expérimentalement à  $\varphi = 140^\circ$  et  $220^\circ$  apparaissent.

La position  $\varphi$  de la lumière est ici de  $+59^\circ$ . Par convention, on définit:

À  $\varphi = 0^\circ$ , la direction horizontale de l'amas correspond à  $[1-10]_{\text{Au}}$

À  $\varphi = 90^\circ$ , la direction horizontale de l'amas correspond à  $[001]_{\text{Au}}$

Les simulations sont meilleures lorsque le déplacement en  $z$  des atomes de Ga (*buckling*) est nul. De même, l'expansion/la contraction du dernier plan formant la surface par rapport aux plans du volume ne modifie pas la forme du diagramme calculé. Il faut noter que l'ouverture de l'analyseur est considérée de symétrie sphérique, intégrant les intensités avec une ouverture de  $\pm 1^\circ$  autour de l'angle de détection. Par ailleurs, la vibration des atomes en surface est prise en compte. Jusqu'ici le déplacement quadratique moyen est de  $0.01 \text{ \AA}^2$ . Les simulations suivantes tiennent compte de vibrations en surface plus importantes, de déplacement quadratique moyen  $0.05 \text{ \AA}^2$ . L'accord entre les simulations et les résultats expérimentaux est alors meilleur.

Les diagrammes expérimentaux et simulés aux angles  $\theta = 55^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $65^\circ$  sont reportés sur la figure A.15(a). La projection stéréographique des sections efficaces de diffraction est représentée sur la figure A.15(b). Le cercle blanc indique le cercle polaire correspondant à  $\theta = 65^\circ$ .



Les diagrammes expérimentaux sont normalisés par rapport aux simulations, pour une meilleure lisibilité. Pour chaque valeur de  $\theta$ , les calculs réalisés sont en bon accord avec les diagrammes expérimentaux. En effet, les formes générales sont similaires, et les structures observées aux angles de 140 et 220° apparaissent aussi dans les diagrammes calculés, même si leur position en  $\varphi$  est légèrement décalée. La projection stéréographique montre que le contraste est particulièrement marqué dans les balayages azimutaux pour des angles polaires supérieurs à  $\theta = 50^\circ$ , en bon accord avec les observations expérimentales. Ces résultats permettent de valider le modèle d'alliage de surface pour expliquer la reconstruction c(2\*2) à la surface d'Au(110).

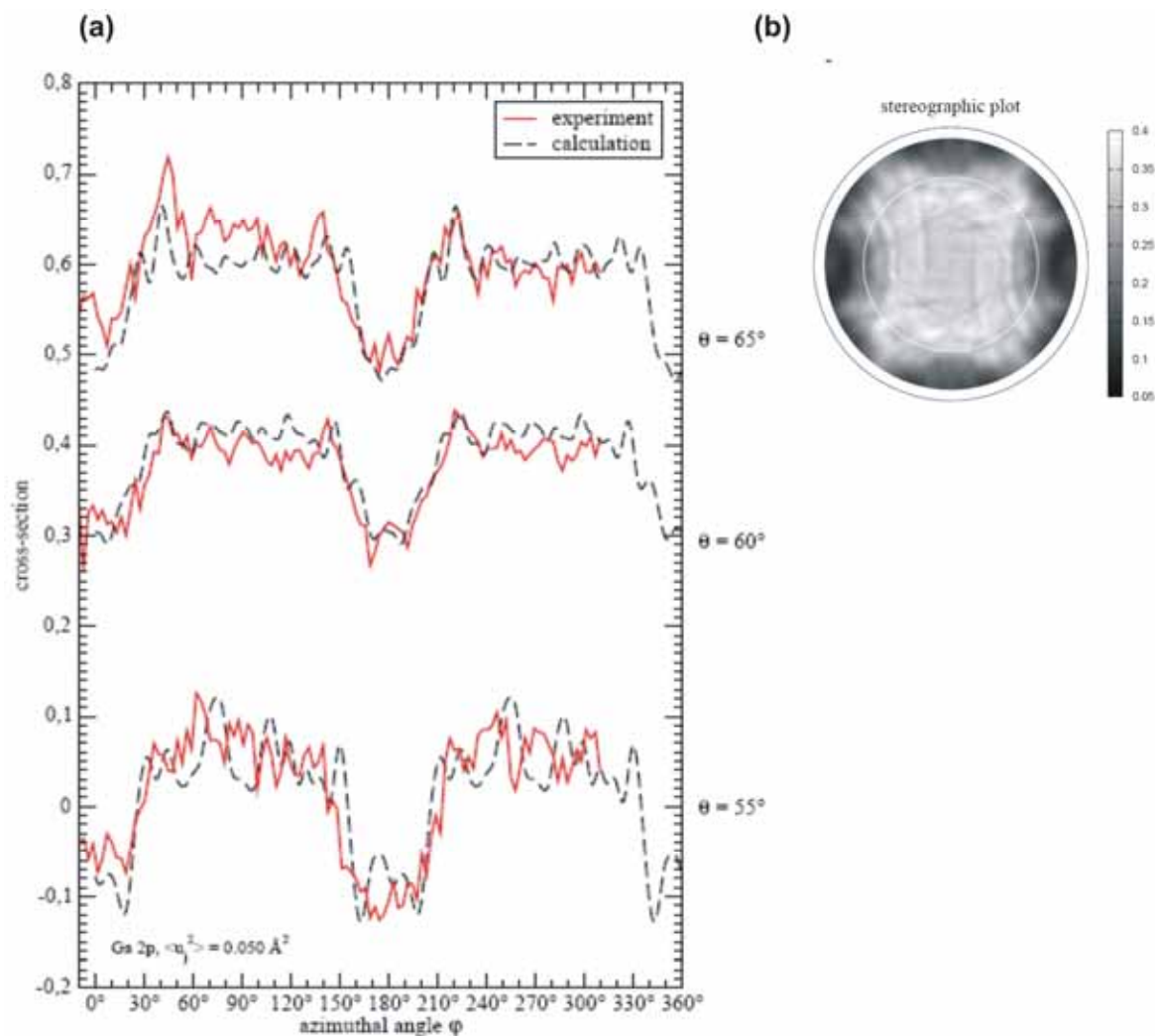


Figure A.15: (a) Diagrammes de diffraction des photoélectrons azimutaux calculés (trait en pointillés) et mesurés (trait plein), pour le niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup>, aux angles polaires  $\theta = 55^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $65^\circ$ . (b) Projection stéréographique des sections efficaces de diffraction des photoélectrons émis par le niveau de cœur Ga-2p<sup>3/2</sup>, pour un amas de 140 atomes (échelle de couleurs en unités arbitraires). Le cercle blanc indique le cercle polaire  $\theta = 65^\circ$ .

Jusqu'ici les calculs de diagrammes de diffraction sont effectués pour un amas constitué d'atomes d'Au en volume et en surface, d'atomes de Ga uniquement en surface. Il n'est cependant pas exclu qu'un petit pourcentage atomique de Ga (< 20 %) soit situé sous la surface et participe à l'intensité de photoémission mesurée. Pour ce faire, une étude (réalisée à  $\theta = 65^\circ$ ) de l'évolution des diagrammes azimutaux pour différents pourcentages d'atomes de



Ga occupant le second plan, c'est-à-dire le plan situé juste en-dessous de la surface d'analyse a permis de montrer que les structures observées expérimentalement disparaissent au fur et à mesure que le pourcentage d'atomes de Ga augmente. Ces simulations ont permis de montrer que tous les atomes de Ga sont bien situés dans le plan de surface, ce qui est en accord avec les conclusions tirées de l'analyse des diagrammes de diffraction à haute énergie (cf. figure A.8).

En conclusion, nous avons proposé un modèle à partir des calculs de diffusion multiple permettant d'expliquer la reconstruction de surface Au(110)-c(2\*2) observée par RHEED et STM. Nous montrons qu'un alliage de surface  $\text{Au}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$  se forme dans le premier plan de surface, et que les plans en-dessous ne contiennent pas de gallium. Des calculs complémentaires, nécessitant des capacités de mémoire plus importantes, vont être réalisés en utilisant des photoélectrons excités par la raie  $\text{AlK}\alpha$ . Les données expérimentales enregistrées avec cette anode étant de meilleure qualité (cf. figure A.10), ces nouveaux calculs permettront, par comparaison avec les résultats expérimentaux, d'optimiser le modèle théorique décrivant la reconstruction de surface Au(110) c(2\*2)-Ga.

## Annexe C: Calculs des densités d'états libres dans la première ZB 2D GaAs(001)

### Annexe C.1: Détermination de la structure de bande de GaAs

Le fichier d'entrée pour les calculs par Abinit permettant de déterminer la structure de bande de GaAs est reporté ici. Les pseudopotentiels utilisés pour Ga et As ont été téléchargés sur le site Abinit.

#### *Programme Abinit*

```
ndtset 2
#Dataset 1 : usual self-consistent calculation
kptopt1 1          # Option for the automatic generation of k points,
                  # taking into account the symmetry

nshiftk1 4
shiftk1  0.5 0.5 0.5 # These shifts will be the same for all grids
         0.5 0.0 0.0
         0.0 0.5 0.0
         0.0 0.0 0.5

ngkpt1 4 4 4
prtden1 1          # Print the density, for use by dataset 2
toldfel 1.0d-6
#Dataset 2 : the band structure
iscf2 -2
getden2 -1
kptopt2 -3
nband2 8
ndivk2 10 12 17    # 10, 12 and 17 divisions of the 3 segments
kptbounds2 0.5 0.0 0.0 # L point
           0.0 0.0 0.0 # Gamma point
           0.0 0.5 0.5 # X point
           1.0 1.0 1.0 # Gamma point in another cell.

tolwfr2 1.0d-12
enunit2 1          # Will output the eigenenergies in eV
#Definition of the unit cell
acell 3*5.65 angstr
rprim 0.0 0.5 0.5   # FCC primitive vectors (to be scaled by acell)
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0
#Definition of the atom types
ntypat 2           # There is two types of atoms
znucl 31 33        #
#Definition of the atoms
natom 2            # There are two atoms
typat 1 2          #
xred
      0.0 0.0 0.0 # Triplet giving the REDUCED coordinate of atom 1.
      1/4 1/4 1/4 # Triplet giving the REDUCED coordinate of atom 2.
#Definition of the planewave basis set
ecut 30.0          # Maximal kinetic energy cut-off, in Hartree
#Definition of the SCF procedure
nstep 10           # Maximal number of SCF cycles
diemac 12.0        # Macroscopic dielectric constant (semiconductor value)
```

## Annexe C.2: Calculs des énergies propres $\varepsilon_n(\vec{k})$ et des densités d'états

### Calcul des énergies propres sur une grille ( $k_x, k_y, k_z$ )

La figure A.16 présente cette zone de Brillouin 2D, correspondant à la projection de la zone de Brillouin 3D selon la direction de croissance  $[001]_{\text{GaAs}}$ . Par symétrie du système, les calculs doivent seulement être effectués dans la zone indiquée par la surface triangulaire. Pour des raisons de simplicité, ils sont en fait calculés sur la zone définie par le rectangle rouge.

Il s'agit maintenant de discrétiser la zone où sont effectués les calculs. Le découpage s'effectue de la manière suivante:

dans le plan ( $k_x, k_y$ ): segments  $[\Gamma X_1]$  et  $[\Gamma X_2]$  divisés par 20 segments identiques  
selon  $k_z$ : segment  $[\Gamma X_3]$  divisé en 200 segments identiques

Il est important de remarquer ici que le découpage en  $k_z$  est plus important, du fait qu'il s'agit ensuite d'intégrer les densités d'états selon cette direction  $[001]_{\text{GaAs}}$ .

Pour définir les points  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin aux extrémités des circuits selon lesquels les structures de bande vont être calculées, les parcours suivants sont définis:

en fixant  $k_y = 0.05 \frac{2\pi}{a_{\text{GaAs}}} n$  (avec  $n$  entier naturel,  $n \in [0, 10]$ ), pour chaque fichier d'entrée (11

fichiers au total), les points initiaux des circuits sont définis par 21 points sur  $[\Gamma X_1]$  ( $k_z = 0$ ); les énergies propres sont alors calculées suivant  $[\Gamma X_3]$ , en 200 points (les points finaux sont situés à  $k_z = \frac{2\pi}{a_{\text{GaAs}}}$ ). La figure A.16 présente un schéma de la discrétisation de la zone de

Brillouin effectuée pour calculer les énergies propres aux différents points  $\vec{k}$ .

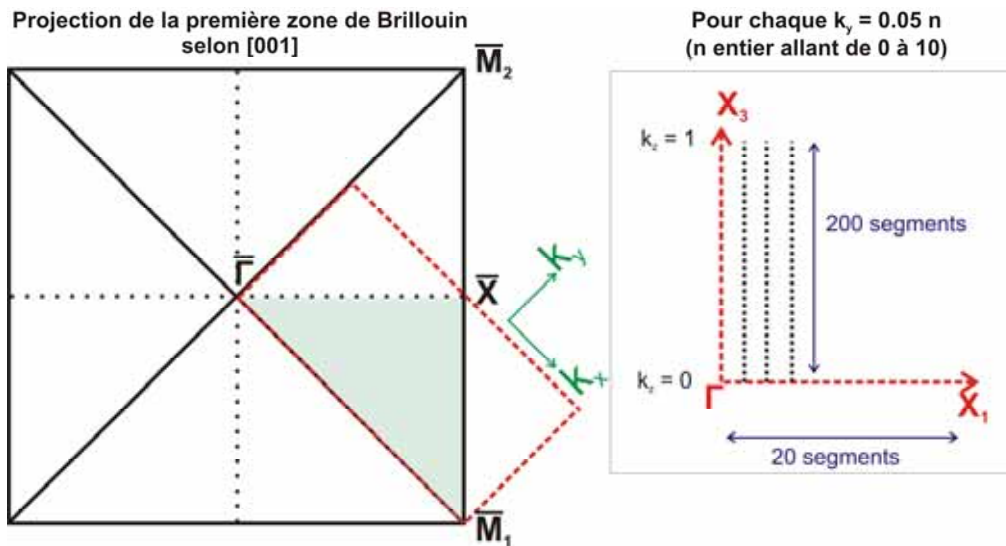


Figure A.16: À gauche, projection de la première zone de Brillouin selon  $[001]_{\text{GaAs}}$ : rectangle rouge délimitant la zone ( $k_x, k_y$ ) choisie pour définir la grille en  $k$  pour le calcul des énergies propres. Le triangle indique la zone, qui par symétrie, donne accès à toute la zone de Brillouin 2D. À droite, schéma de la discrétisation en  $\vec{k}$ .

Les coordonnées des points définissant cette discrétisation en  $\vec{k}$  (grille 3D) sont donc reportés dans les onze fichiers d'entrée, de sorte à calculer par Abinit, de la même manière que pour le calcul de la structure de bande, les énergies propres  $\varepsilon_n(\vec{k})$  (l'indice n correspond au numéro de la bande, ici allant de 1 à 8) aux points  $\vec{k}$  désirés. L'organisation des données dans les fichiers de sortie est réalisée via des programmes en langage Fortran.

### Calcul des densités d'états intégrées selon $k_z$

La méthode de calcul des densités d'états de GaAs décrite dans le chapitre IV utilise le formalisme des fonctions de Green. La fonction de Green retardée est définie par (d'après [77]):

$$G^R(\vec{r}, \vec{r}', t) = -i\theta(t) \langle \vec{r}' | e^{-i\frac{H}{\hbar}t} | \vec{r} \rangle = -i\theta(t) \sum_n \phi_n^*(\vec{r}') \phi_n(\vec{r}) e^{-i\frac{\varepsilon_n}{\hbar}t} \quad (a)$$

où  $\varepsilon_n$  et  $\phi_n$  sont respectivement les énergies propres et les états propres normés de l'hamiltonien H du système.

La fonction de Green contient toutes les informations sur les solutions de l'équation de Schrödinger. Elle décrit l'évolution d'un état  $|\vec{r}\rangle$  au temps  $t = 0$  vers l'état  $|\vec{r}'\rangle$  à un temps  $t$  positif, déterminé par la fonction :

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t > 0 \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases}$$

Ici, on est intéressé aux propriétés de la fonction de Green retardée  $G^R(\vec{r}, \vec{r}', t)$  dans l'espace réciproque  $(\vec{k}, \varepsilon)$ . Il faut donc d'abord effectuer la transformée de Fourier temporelle de  $G^R(\vec{r}, \vec{r}', t)$ :

$$G^R(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} G^R(\vec{r}, \vec{r}', t) = \sum_n \frac{\phi_n^*(\vec{r}') \phi_n(\vec{r})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} \quad (b)$$

où  $\varepsilon = \hbar\omega$ .

La convergence des intégrales aux temps longs nécessite l'introduction d'une partie imaginaire à l'énergie  $\varepsilon + i\eta$ .

La densité locale au point  $\vec{r}$  peut s'écrire de la manière suivante:

$$\rho(\vec{r}, \varepsilon) = \sum_n |\phi_n(\vec{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (c)$$

A partir des équations (b) et (c), et en utilisant la relation:

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} = PP\left(\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_n}\right) - i\pi \delta(\varepsilon - \varepsilon_n)$$

où PP signifie « intégrale de la partie principale » du terme entre parenthèses.

La densité d'états au point  $\vec{r}$  est reliée à  $G^R(\vec{r}, \vec{r}, \varepsilon)$  par la relation suivante:

$$\rho(\vec{r}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^R(\vec{r}, \vec{r}, \varepsilon) \quad (d)$$

Si on effectue la transformée de Fourier spatiale de  $G^R(\vec{r}, \vec{r}, \varepsilon)$  (expression (b)) dans l'espace  $(\vec{k}, \varepsilon)$  :

$$G^R(\vec{k}, \varepsilon) = \int G^R(\vec{r}, \vec{r}, \varepsilon) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (e)$$

La densité d'états correspondante  $\rho(\vec{k}, \varepsilon)$  devient:

$$\rho(\vec{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^R(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}})^2 + \eta^2} \quad (f)$$

A partir de cette dernière formule, le calcul des densités d'états intégrées selon  $k_z$ , pour chaque énergie  $\varepsilon = \hbar\omega$ , donne:

$$\rho(k_x, k_y, \omega) = 2 \int_0^{2\pi/a_{GaAs}} \frac{dk_z}{2\pi} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{(\hbar\omega - \varepsilon_{\vec{k}})^2 + \eta^2} \quad (g)$$

Dans GaAs, on prend en considération huit bandes d'énergie, dont les cinquième et sixième sont les premières bandes situées au-dessus du niveau de Fermi du semiconducteur, situées dans la gamme d'énergie des mesures BEEM. Les densités d'états sont donc calculées pour les valeurs propres  $\varepsilon_5$  et  $\varepsilon_6$  associées à ces deux bandes d'énergie.

Pour tout point  $(k_x, k_y)$  de la première zone de Brillouin de GaAs, le calcul intégral, basé sur la méthode des trapèzes, est réalisé selon le circuit  $k_z = 0 \rightarrow k_z = \frac{2\pi}{a_{GaAs}}$ , en considérant des

rectangles de largeur  $\frac{2\pi}{ma_{GaAs}}$ ,  $m$  étant le nombre de divisions selon  $k_z$  ( $m = 200$  ici).

Aux points particuliers  $k_z = 0$  et  $k_z = 1$  (extrémités du circuit), le calcul donne:

$$\rho(k_x, k_y, \varepsilon) = 2 \left( \rho_5(k_x, k_y, k_z, \varepsilon) + \rho_6(k_x, k_y, k_z, \varepsilon) \right) \cdot \frac{\pi}{ma_{GaAs}}$$

Pour les autres valeurs de  $k_z$ , on a:

$$\rho(k_x, k_y, \varepsilon) = 2 \sum_{k_z = \frac{2\pi}{ma_{GaAs}}}^{\frac{(m-1)2\pi}{ma_{GaAs}}} \left( \rho_5(k_x, k_y, k_z, \varepsilon) + \rho_6(k_x, k_y, k_z, \varepsilon) \right) \cdot \frac{2\pi}{ma_{GaAs}}$$

Ce calcul permet donc d'obtenir un fichier de sortie, pour chaque énergie  $\varepsilon = \hbar\omega$ , contenant valeurs des densités d'états aux points  $(k_x, k_y)$  intégrées en  $k_z$  de la première zone de Brillouin.

## Annexe D: Rôle de la structure de bande du métal sur le transport d'électrons

### Annexe D.1: surfaces iso-énergie d'Au(110)

#### *Programme sur Mathematica de l'hamiltonien (9\*9) d'Au*

```
(* onsite *)
es=7.4507; ep=17.4950; edt=3.7630; ede=3.5235;
(* first-N.N. *)(*premiers voisins*)
tss=-0.9072; tsp=0.9864; tsxy=-0.6557; tsz=0.3894;
tpp1=1.0851; tpp2=0.0546; tpp3=1.4961;
tpd1=-0.7079; tpd2=0.1002; tpd3=0.0189; tpd4=0.4315;
tdd1=-0.5144; tdd2=0.1310; tdd3=0.1322; tdd4=0.2806; tdd5=-0.2108;tdd6=0.3460;
(* second-N.N. *)
hss=0.0719; hsp=-0.0741; hsd=0.0067; hpp1=0.0382; hpp2=-0.1938;
hpd1=-0.0094; hpd2=0.0124; hdd1=-0.0152; hdd2=0.0076; hdd3=-0.0362; hdd4=-0.0071;
(* paramètre de maille *)
a=4.08;
a11(kx_,ky_,kz_):=es+4*tss*(Cos(kx*a/2)*Cos(ky*a/2)+Cos(kx*a/2)*Cos(kz*a/2)+Cos(kz*a/2)*Cos(ky*a/2))+
2*hss*(Cos(kx*a)+Cos(ky*a)+Cos(kz*a));
a12(kx_,ky_,kz_):=+4*I*tsp*(Sin(kx*a/2)*Cos(ky*a/2)+Sin(kx*a/2)*Cos(kz*a/2))+2*I*hsp*Sin(kx*a);
a13(kx_,ky_,kz_):=+4*I*tsp*(Sin(ky*a/2)*Cos(kx*a/2)+Sin(ky*a/2)*Cos(kz*a/2))+2*I*hsp*Sin(ky*a);
a14(kx_,ky_,kz_):=+4*I*tsp*(Sin(kz*a/2)*Cos(kx*a/2)+Sin(kz*a/2)*Cos(ky*a/2))+2*I*hsp*Sin(kz*a);
a21(kx_,ky_,kz_):=-a12(kx,ky,kz);
a22(kx_,ky_,kz_):=ep+4*tpp1*(Cos(kx*a/2)*Cos(ky*a/2)+Cos(kx*a/2)*Cos(kz*a/2))+4*tpp2*(Cos(ky*a/2)*C
os(kz*a/2))+2*hpp1*Cos(kx*a)+2*hpp2*(Cos(ky*a)+Cos(kz*a));
a23(kx_,ky_,kz_):=-4*tpp3*Sin(kx*a/2)*Sin(ky*a/2);
a24(kx_,ky_,kz_):=-4*tpp3*Sin(kx*a/2)*Sin(kz*a/2);
a31(kx_,ky_,kz_):=-a13(kx,ky,kz);
a32(kx_,ky_,kz_):=a23(kx,ky,kz);
a33(kx_,ky_,kz_):=ep+4*tpp1*(Cos(kx*a/2)*Cos(ky*a/2)+Cos(ky*a/2)*Cos(kz*a/2))+4*tpp2*(Cos(kx*a/2)*C
os(kz*a/2))+2*hpp1*Cos(ky*a)+2*hpp2*(Cos(kx*a)+Cos(kz*a));
a34(kx_,ky_,kz_):=-4*tpp3*Sin(kz*a/2)*Sin(ky*a/2);
a41(kx_,ky_,kz_):=-a14(kx,ky,kz);
a42(kx_,ky_,kz_):=a24(kx,ky,kz);
a43(kx_,ky_,kz_):=a34(kx,ky,kz);
a44(kx_,ky_,kz_):=ep+4*tpp1*(Cos(kx*a/2)*Cos(kz*a/2)+Cos(ky*a/2)*Cos(kz*a/2))+4*tpp2*(Cos(kx*a/2)*C
os(ky*a/2))+2*hpp1*Cos(kz*a)+2*hpp2*(Cos(ky*a)+Cos(kx*a));
a55(kx_,ky_,kz_):=edt+4*tdd1*(Cos(kx*a/2)*Cos(ky*a/2))+4*tdd2*(Cos(kx*a/2)*Cos(kz*a/2)+Cos(ky*a/2)*C
os(kz*a/2))+2*hdd1*(Cos(ky*a)+Cos(kx*a))+2*hdd2*Cos(kz*a);
a56(kx_,ky_,kz_):=-4*tdd3*(Sin(ky*a/2)*Sin(kz*a/2));
a57(kx_,ky_,kz_):=-4*tdd3*(Sin(kx*a/2)*Sin(kz*a/2));
a58(kx_,ky_,kz_):=-4*tdd4*(Sin(kx*a/2)*Sin(ky*a/2));
a59(kx_,ky_,kz_):=0;
a65(kx_,ky_,kz_):=a56(kx,ky,kz);
a66(kx_,ky_,kz_):=edt+4*tdd1*(Cos(kx*a/2)*Cos(kz*a/2))+4*tdd2*(Cos(kx*a/2)*Cos(ky*a/2)+Cos(ky*a/2)*C
os(kz*a/2))+2*hdd1*(Cos(kx*a)+Cos(kz*a))+2*hdd2*Cos(ky*a);
a67(kx_,ky_,kz_):=-4*tdd3*(Sin(kx*a/2)*Sin(ky*a/2));
a68(kx_,ky_,kz_):=+2*tdd4*(Sin(kx*a/2)*Sin(kz*a/2));
a69(kx_,ky_,kz_):=+2* $\sqrt{3}$ *tdd4*(Sin(kx*a/2)*Sin(kz*a/2));
a75(kx_,ky_,kz_):=a57(kx,ky,kz);
a76(kx_,ky_,kz_):=a67(kx,ky,kz);
a77(kx_,ky_,kz_):=edt+4*tdd1*(Cos(ky*a/2)*Cos(kz*a/2))+4*tdd2*(Cos(kx*a/2)*Cos(ky*a/2)+Cos(kx*a/2)*C
os(kz*a/2))+2*hdd1*(Cos(ky*a)+Cos(kz*a))+2*hdd2*Cos(kx*a);
a78(kx_,ky_,kz_):=+2*tdd4*(Sin(ky*a/2)*Sin(kz*a/2));
```

$$\begin{aligned}
a79(kx\_ky\_kz\_):&=-2*\sqrt{3} *tdd4*(\sin(ky*a/2)*\sin(kz*a/2)); \\
a85(kx\_ky\_kz\_):&=a58(kx,ky,kz); \\
a86(kx\_ky\_kz\_):&=a68(kx,ky,kz); \\
a87(kx\_ky\_kz\_):&=a78(kx,ky,kz); \\
a88(kx\_ky\_kz\_):&=\varepsilon de+4*tdd5*(\cos(kx*a/2)*\cos(ky*a/2)+0.25*(\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2)+\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2)))+3*tdd6*(\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2)+\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2))+2*hdd3*(\cos(kz*a)+0.25(\cos(kx*a)+\cos(ky*a)))+1.5*hdd4*(\cos(ky*a)+\cos(kx*a)); \\
a89(kx\_ky\_kz\_):&=\sqrt{3} *(tdd5-tdd6)*(\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2)-\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2))+0.5*\sqrt{3} *(hdd3-hdd4)*(\cos(ky*a)-\cos(kx*a)); \\
a95(kx\_ky\_kz\_):&=0; \\
a96(kx\_ky\_kz\_):&=a69(kx,ky,kz); \\
a97(kx\_ky\_kz\_):&=a79(kx,ky,kz); \\
a98(kx\_ky\_kz\_):&=a89(kx,ky,kz); \\
a99(kx\_ky\_kz\_):&=\varepsilon de+3*tdd5*(\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2)+\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2))+4*tdd6*(\cos(kx*a/2)*\cos(ky*a/2)+0.25*(\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2)+\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2)))+1.5*hdd3*(\cos(kx*a)+\cos(ky*a))+2*hdd4*(\cos(kz*a)+0.25(\cos(kx*a)+\cos(ky*a))); \\
a15(kx\_ky\_kz\_):&=-4*tsxy*(\sin(kx*a/2)*\sin(ky*a/2)); \\
a25(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*tpd1*\cos(kx*a/2)*\sin(ky*a/2)+4*I*tpd2*\sin(ky*a/2)*\cos(kz*a/2)+2*I*hpd1*\sin(ky*a); \\
a35(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*tpd1*\cos(ky*a/2)*\sin(kx*a/2)+4*I*tpd2*\sin(kx*a/2)*\cos(kz*a/2)+2*I*hpd1*\sin(kx*a); \\
a45(kx\_ky\_kz\_):&=0; \\
a16(kx\_ky\_kz\_):&=-4*tsxy*(\sin(kx*a/2)*\sin(kz*a/2)); \\
a26(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*tpd1*\cos(kx*a/2)*\sin(kz*a/2)+4*I*tpd2*\sin(kz*a/2)*\cos(ky*a/2)+2*I*hpd1*\sin(kz*a); \\
a36(kx\_ky\_kz\_):&=0; \\
a46(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*tpd1*\cos(kz*a/2)*\sin(kx*a/2)+4*I*tpd2*\sin(kx*a/2)*\cos(ky*a/2)+2*I*hpd1*\sin(kx*a); \\
a17(kx\_ky\_kz\_):&=-4*tsxy*(\sin(ky*a/2)*\sin(kz*a/2)); \\
a27(kx\_ky\_kz\_):&=0; \\
a37(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*tpd1*\cos(ky*a/2)*\sin(kz*a/2)+4*I*tpd2*\sin(kz*a/2)*\cos(kx*a/2)+2*I*hpd1*\sin(kz*a); \\
a47(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*tpd1*\cos(kz*a/2)*\sin(ky*a/2)+4*I*tpd2*\sin(ky*a/2)*\cos(kx*a/2)+2*I*hpd1*\sin(ky*a); \\
a18(kx\_ky\_kz\_):&=4*tsz2*(\cos(kx*a/2)*\cos(ky*a/2)-0.5*(\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2)+\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2)))+2*hsd*(\cos(kz*a)-0.5(\cos(kx*a)+\cos(ky*a))); \\
a28(kx\_ky\_kz\_):&=-2*I*\sin(kx*a/2)*(tpd3*(\cos(ky*a/2)+\cos(kz*a/2))+\sqrt{3} *tpd4*(\cos(kz*a/2)-\cos(ky*a/2)))-I*hpd2*\sin(kx*a); \\
a38(kx\_ky\_kz\_):&=-2*I*\sin(ky*a/2)*(tpd3*(\cos(kx*a/2)+\cos(kz*a/2))-\sqrt{3} *tpd4*(\cos(kx*a/2)-\cos(kz*a/2)))-I*hpd2*\sin(ky*a); \\
a48(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*\sin(kz*a/2)*tpd4*(\cos(ky*a/2)+\cos(kx*a/2))+2*I*hpd2*\sin(kz*a); \\
a19(kx\_ky\_kz\_):&=2*\sqrt{3} *tsz2*(\cos(ky*a/2)*\cos(kz*a/2)-\cos(kx*a/2)*\cos(kz*a/2))+\sqrt{3} *hsd*(\cos(kx*a)-\cos(ky*a)); \\
a29(kx\_ky\_kz\_):&=+2*I*\sin(kx*a/2)*(\sqrt{3} *tpd3*(\cos(ky*a/2)+\cos(kz*a/2))-tpd4*(\cos(kz*a/2)-\cos(ky*a/2)))+\sqrt{3} *I*hpd2*\sin(kx*a); \\
a39(kx\_ky\_kz\_):&=-2*I*\sin(ky*a/2)*(\sqrt{3} *tpd3*(\cos(kx*a/2)+\cos(kz*a/2))+tpd4*(\cos(kx*a/2)-\cos(kz*a/2)))-\sqrt{3} *I*hpd2*\sin(ky*a); \\
a49(kx\_ky\_kz\_):&=+4*I*\sin(kz*a/2)*tpd4*(\cos(ky*a/2)-\cos(kx*a/2)); \\
a51(kx\_ky\_kz\_):&=a15(kx,ky,kz); \\
a52(kx\_ky\_kz\_):&=-a25(kx,ky,kz); \\
a53(kx\_ky\_kz\_):&=-a35(kx,ky,kz);
\end{aligned}$$



```

a54(kx_,ky_,kz_):=0;
a61(kx_,ky_,kz_):=a16(kx,ky,kz);
a62(kx_,ky_,kz_):=-a26(kx,ky,kz);
a63(kx_,ky_,kz_):=0;
a64(kx_,ky_,kz_):=-a46(kx,ky,kz);
a71(kx_,ky_,kz_):=a17(kx,ky,kz);
a72(kx_,ky_,kz_):=0;
a73(kx_,ky_,kz_):=-a37(kx,ky,kz);
a74(kx_,ky_,kz_):=-a47(kx,ky,kz);
a81(kx_,ky_,kz_):=a18(kx,ky,kz);
a82(kx_,ky_,kz_):=-a28(kx,ky,kz);
a83(kx_,ky_,kz_):=-a38(kx,ky,kz);
a84(kx_,ky_,kz_):=-a48(kx,ky,kz);
a91(kx_,ky_,kz_):=a19(kx,ky,kz);
a92(kx_,ky_,kz_):=-a29(kx,ky,kz);
a93(kx_,ky_,kz_):=-a39(kx,ky,kz);
a94(kx_,ky_,kz_):=-a49(kx,ky,kz);

ham(kx_,ky_,kz_):=((
  (a11(kx,ky,kz), a12(kx,ky,kz), a13(kx,ky,kz), a14(kx,ky,kz), a15(kx,ky,kz), a16(kx,ky,kz), a17(kx,ky,kz),
  a18(kx,ky,kz), a19(kx,ky,kz)),
  (a21(kx,ky,kz), a22(kx,ky,kz), a23(kx,ky,kz), a24(kx,ky,kz), a25(kx,ky,kz), a26(kx,ky,kz), a27(kx,ky,kz),
  a28(kx,ky,kz), a29(kx,ky,kz)),
  (a31(kx,ky,kz), a32(kx,ky,kz), a33(kx,ky,kz), a34(kx,ky,kz), a35(kx,ky,kz), a36(kx,ky,kz), a37(kx,ky,kz),
  a38(kx,ky,kz), a39(kx,ky,kz)),
  (a41(kx,ky,kz), a42(kx,ky,kz), a43(kx,ky,kz), a44(kx,ky,kz), a45(kx,ky,kz), a46(kx,ky,kz), a47(kx,ky,kz),
  a48(kx,ky,kz), a49(kx,ky,kz)),
  (a51(kx,ky,kz), a52(kx,ky,kz), a53(kx,ky,kz), a54(kx,ky,kz), a55(kx,ky,kz), a56(kx,ky,kz), a57(kx,ky,kz),
  a58(kx,ky,kz), a59(kx,ky,kz)),
  (a61(kx,ky,kz), a62(kx,ky,kz), a63(kx,ky,kz), a64(kx,ky,kz), a65(kx,ky,kz), a66(kx,ky,kz), a67(kx,ky,kz),
  a68(kx,ky,kz), a69(kx,ky,kz)),
  (a71(kx,ky,kz), a72(kx,ky,kz), a73(kx,ky,kz), a74(kx,ky,kz), a75(kx,ky,kz), a76(kx,ky,kz), a77(kx,ky,kz),
  a78(kx,ky,kz), a79(kx,ky,kz)),
  (a81(kx,ky,kz), a82(kx,ky,kz), a83(kx,ky,kz), a84(kx,ky,kz), a85(kx,ky,kz), a86(kx,ky,kz), a87(kx,ky,kz),
  a88(kx,ky,kz), a89(kx,ky,kz)),
  (a91(kx,ky,kz), a92(kx,ky,kz), a93(kx,ky,kz), a94(kx,ky,kz), a95(kx,ky,kz), a96(kx,ky,kz), a97(kx,ky,kz),
  a98(kx,ky,kz), a99(kx,ky,kz))
));
tensor(kx_,ky_,kz_):=Eigensystem(ham(kx,ky,kz))
eigen(kx_,ky_,kz_):=Eigenvalues(ham(kx,ky,kz))
tuttebande(kx_,ky_,kz_):=Sort(Re(Part(tensor(kx,ky,kz),1)))

```

**Commande correspondant à la représentation des bandes de dispersion 2,3,4,5 et 6, pour  $k_z$  allant de  $0 \rightarrow 2\pi/a_{Au}$ :**

```

banda2(kx_,ky_,kz_):=Part(Sort(Re(Part(tensor(kx,ky,kz),1))),2);
banda3(kx_,ky_,kz_):=Part(Sort(Re(Part(tensor(kx,ky,kz),1))),3);
banda4(kx_,ky_,kz_):=Part(Sort(Re(Part(tensor(kx,ky,kz),1))),4);
banda5(kx_,ky_,kz_):=Part(Sort(Re(Part(tensor(kx,ky,kz),1))),5);
banda6(kx_,ky_,kz_):=Part(Sort(Re(Part(tensor(kx,ky,kz),1))),6);
Plot((banda2(0,0,2*kz), banda3(0,0,2*kz), banda4(0,0,2*kz), banda5(0,0,2*kz), b
anda6(0,0,2*kz)), (kz,0,Pi/a))

```

**Commandes correspondant aux représentations en coupe des surfaces iso-énergie :**

**Figure 51(a)**

```

arrayybar=Flatten(Table(( $\sqrt{2}$ *kx,kz, banda6(kx,kx,kz)), (kx,0,1.155,0.01), (kz
,0,1.54,0.01)),1);

```

```
ListContourPlot(arrayybar, PlotRange→All, AspectRatio→1.54/1.63, Contours→20,
, RegionFunction→Function((x, y, z), Norm((x, y)) < 1.63))
```

### Figure 51(b)

```
arrayy2bar=Flatten(Table((kx, kz, banda6(kx, 0, kz)), (kx, 0, 1.54, 0.01), (kz, 0, 1.54, 0.01)), 1);
ListContourPlot(arrayy2bar, PlotRange→All, Contours→20, RegionFunction→Function((x, y, z), Norm((x, y)) < 2))
```

### Autres projections (non représentées)

```
arrayy3nbar=Flatten(Table((kx, ky, banda6(kx, ky, 0.43)), (kx, 0, 1.54, 0.01), (ky, 0, 1.54, 0.01)), 1);
ListContourPlot(arrayy3nbar, PlotRange→All, Contours→20, RegionFunction→Function((x, y, z), Norm((x, y)) < 2))
```

```
arrayy4nbar=Flatten(Table(( $\sqrt{2}$ *kx, kz, banda6(kx+1.09, kx, kz)), (kx, 0, 1.155, 0.01), (kz, 0, 1.54, 0.01)), 1);
ListContourPlot(arrayy4nbar, PlotRange→All, AspectRatio→1.54/1.63, Contours→20, RegionFunction→Function((x, y, z), Norm((x, y)) < 1.63))
```

## Annexe D.2: surfaces iso-énergie de Fe(001)

Le programme écrit sous Mathematica® est similaire à celui réalisé pour l'Au(110), en prenant en compte les trois premiers plus proches voisins.

### Commande correspondant à la représentation des neuf bandes de dispersion pour $k_z$ de 0 → $2\pi/a_{Fe}$ :

```
Plot((banda1(0, 0, kz), banda2(0, 0, kz), banda3(0, 0, kz), banda4(0, 0, kz), banda5(0, 0, kz), banda6(0, 0, kz), banda7(0, 0, kz), banda8(0, 0, kz), banda9(0, 0, kz)), {kz, 0, 2*Pi/a}, Frame→True)
```

### Commandes correspondant aux représentations en coupe des surfaces iso-énergie :

#### Figure 68(a)

```
arrayybar=Flatten(Table(( $\sqrt{2}$ *kx, kz, banda6(kx, kx, kz)), (kx, 0, 1.095, 0.01), (kz, 0, 2.19, 0.01)), 1);
ListContourPlot(arrayybar, PlotRange→All, Contours→20, RegionFunction→Function((x, y, z), Norm((x, y)) < 2.19), AspectRatio→2.19/1.55)
```

#### Figure 68(b)

```
arraynbar=Flatten(Table((kx, kz, banda6(kx, 0, kz)), (kx, 0, 2.19, 0.01), (kz, 0, 2.19, 0.01)), 1);
ListContourPlot(arraynbar, PlotRange→All, Contours→20, RegionFunction→Function((x, y, z), Norm((x, y)) < 2.19))
```



# **BIBLIOGRAPHIE**



- [1] L. D. Bell and W. J. Kaiser, *Physical Review Letters* **61**, 2368 (1988), *Observation of Interface Band Structure by Ballistic-Electron-Emission Microscopy*
- [2] W. J. Kaiser and L. D. Bell, *Physical Review Letters* **60**, 1406 (1988), *Direct investigation of subsurface interface electronic structure by ballistic-electron-emission microscopy*
- [3] H. Sirringhaus, E. Y. Lee, *et al.*, *Surface Science* **331-333**, 1277-1282 (1995), *Surface effects in ballistic-electron-emission microscopy*
- [4] A. Bauer, M. T. Cuberes, *et al.*, *Physical Review Letters* **71**, 149 (1993), *Quantitative study of electron transport in ballistic-electron-emission microscopy*
- [5] K. Reuter, F. J. Garcia-Vidal, *et al.*, *Physical Review Letters* **81**, 4963 (1998), *Ballistic Electron Emission Microscopy on CoSi<sub>2</sub>/Si(111) Interfaces: Band Structure Induced Atomic-Scale Resolution and Role of Localized Surface States*
- [6] R. Ludeke, H. J. Wen, *et al.*, *Applied Physics Letters* **73**, 1221-1223 (1998), *Quantum interference in SiO<sub>2</sub>: A conduction-band mass reappraisal*
- [7] B. Kaczer, Z. Meng, *et al.*, *Physical Review Letters* **77**, 91 (1996), *Nanometer-Scale Creation and Characterization of Trapped Charge in SiO<sub>2</sub> Films Using Ballistic Electron Emission Microscopy*
- [8] R. Ludeke, *IBM Journal of Research and Development* **44**, 517 (2000), *Hit-electron effects and oxide degradation in MOS structures studied with ballistic electron emission microscopy*
- [9] C. Eder, J. Smoliner, *et al.*, *Applied Physics Letters* **68**, 2876-2878 (1996), *Local barrier heights on quantum wires determined by ballistic electron emission microscopy*
- [10] M. E. Rubin, G. Medeiros-Ribeiro, *et al.*, *Physical Review Letters* **77**, 5268 (1996), *Imaging and Spectroscopy of Single InAs Self-Assembled Quantum Dots using Ballistic Electron Emission Microscopy*
- [11] J. Smoliner, R. Heer, *et al.*, *Physical Review B* **58**, R7516 (1998), *Electron refraction in ballistic electron-emission microscopy studied by a superlattice energy filter*
- [12] W. H. Rippard and R. A. Buhrman, *Applied Physics Letters* **75**, 1001-1003 (1999), *Ballistic electron magnetic microscopy: Imaging magnetic domains with nanometer resolution*
- [13] W. H. Rippard and R. A. Buhrman, *Physical Review Letters* **84**, 971 (2000), *Spin-Dependent Hot Electron Transport in Co/Cu Thin Films*
- [14] M. N. Baibich, J. M. Broto, *et al.*, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988), *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*
- [15] P. Grünberg, R. Schreiber, *et al.*, *Physical Review Letters* **57**, 2442 (1986), *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*
- [16] A. Kaidatzis, S. Rohart, *et al.*, *Physical Review B* **78**, 174426-10 (2008), *Hot electron transport and a quantitative study of ballistic electron magnetic imaging on Co/Cu multilayers*
- [17] W. Li, K. L. Kavanagh, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 6252-6256 (2005), *Ballistic Electron Emission Microscopy Studies of Au/Molecule/n-GaAs Diodes*
- [18] H. Haick, J. P. Pelz, *et al.*, *Physica Status Solidi A* **203**, 3438-3451 (2006), *Controlling Au/n-GaAs junctions by partial molecular monolayers*
- [19] A. Bannani, C. Bobisch, *et al.*, *Science* **315**, 1824-1828 (2007), *Ballistic Electron Microscopy of Individual Molecules*
- [20] S. Yuasa, T. Nagahama, *et al.*, *Nature Materials* **3**, 868 (2004), *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*
- [21] X. Jiang, R. Wang, *et al.*, *Physical Review Letters* **94**, 056601 (2005), *Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using MgO(100)*
- [22] J. C. Le Breton, Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes I, 2007, *Thèse*

- [23] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod (2001)
- [24] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons (2007)
- [25] E. H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford University Press (1980)
- [26] N. Tournier, PALMS, Université de Rennes I, 2005, **Thèse**
- [27] H. C. Card and E. H. Rhoderick, Journal of Physics D: Applied Physics **4**, 1589-1601 (1971), *Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes*
- [28] M. Prietsch, Physics Reports **253**, 163-233 (1995), *Ballistic-electron emission microscopy (BEEM): studies of metal/semiconductor interfaces with nanometer resolution*
- [29] V. Narayanamurti and M. Kozhevnikov, Physics Reports **349**, 447-514 (2001), *BEEM imaging and spectroscopy of buried structures in semiconductors*
- [30] C. R. Crowell and S. M. Sze, Physical Review Letters **15**, 659 (1965), *Ballistic Mean Free Path Measurements of Hot Electrons in Au Films*
- [31] H. Kanter, Physical Review B **1**, 522 (1970), *Slow-Electron Mean Free Paths in Aluminum, Silver, and Gold*
- [32] J. M. Luttinger, Physical Review **121**, 942 (1961), *Analytic Properties of Single-Particle Propagators for Many-Fermion Systems*
- [33] K. Reuter, U. Hohenester, *et al.*, Physical Review B **61**, 4522 (2000), *Electron energy relaxation times from ballistic-electron-emission spectroscopy*
- [34] L. D. Bell and W. J. Kaiser, Annual Review of Materials Science **26**, 189 (1996), *Ballistic-Electron-Emission Microscopy: A Nanometer-Scale Probe of Interfaces and Carrier Transport*
- [35] P. L. de Andres, F. J. Garcia-Vidal, *et al.*, Progress in Surface Science **66**, 3-51 (2001), *Theory of ballistic electron emission microscopy*
- [36] E. Y. Lee and L. J. Schowalter, Journal of Applied Physics **70**, 2156-2162 (1991), *Phonon scattering and quantum mechanical reflection at the Schottky barrier*
- [37] R. Ludeke, M. Prietsch, *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology B **9**, 2342-2348 (1991), *Ballistic electron emission spectroscopy of metals on GaP(110)*
- [38] M. Prietsch and R. Ludeke, Surface Science **251-252**, 413-417 (1991), *BEEM spectroscopy at interfaces of Au, Ag, Cu, Mg and Ni films with n-GaP(110)*
- [39] M. H. Hecht, L. D. Bell, *et al.*, Applied Physics Letters **55**, 780-782 (1989), *Ballistic-electron-emission microscopy investigation of Schottky barrier interface formation*
- [40] E. Y. Lee and L. J. Schowalter, Physical Review B **45**, 6325 (1992), *Electron-hole pair creation and metal/semiconductor interface scattering observed by ballistic-electron-emission microscopy*
- [41] L. J. Schowalter and E. Y. Lee, Physical Review B **43**, 9308 (1991), *Role of elastic scattering in ballistic-electron-emission microscopy of Au/Si(001) and Au/Si(111) interfaces*
- [42] M. K. Weilmeier, W. H. Rippard, *et al.*, Physical Review B **59**, R2521 (1999), *Ballistic electron transport through Au(111)/Si(111) and Au(111)/Si(100) interfaces*
- [43] A. M. Milliken, S. J. Manion, *et al.*, Physical Review B **46**, 12826 (1992), *Probing hot-carrier transport and elastic scattering using ballistic-electron-emission microscopy*
- [44] F. J. Garcia-Vidal, P. L. de Andres, *et al.*, Physical Review Letters **76**, 807 (1996), *Elastic Scattering and the Lateral Resolution of Ballistic Electron Emission Microscopy: Focusing Effects on the Au/Si Interface*
- [45] C. Caroli, R. Combescot, *et al.*, Journal of Physics C **4**, 916-929 (1971), *Direct calculation of the tunneling current*
- [46] J. C. Slater and G. F. Koster, Physical Review **94**, 1498 (1954), *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*
- [47] L. V. Keldysh, Soviet Physics JETP **20**, 1018 (1965), *Diagram technique for nonequilibrium processes*

- [48] K. Reuter, P. L. de Andres, *et al.*, Physical Review B **58**, 14036 (1998), *Quantum-mechanical analysis of the elastic propagation of electrons in the Au/Si system: Application to ballistic-electron-emission microscopy*
- [49] R. P. Lu, B. A. Morgan, *et al.*, Journal of Applied Physics **87**, 5164-5166 (2000), *Hot-electron attenuation lengths in ultrathin magnetic films*
- [50] P. Schieffer, Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes I, **2006, HDR**
- [51] V. P. LaBella, H. Yang, *et al.*, Physical Review Letters **83**, 2989 (1999), *Atomic Structure of the GaAs(001)-(2 x 4) Surface Resolved Using Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Theory*
- [52] J. E. Northrup and S. Froyen, Physical Review Letters **71**, 2276 (1993), *Energetics of GaAs(100)-(2 x 4) and -(4 x 2) reconstructions*
- [53] J. E. Northrup and S. Froyen, Physical Review B **50**, 2015 (1994), *Structure of GaAs(001) surfaces: The role of electrostatic interactions*
- [54] T. Ohno, Physical Review Letters **70**, 631 (1993), *Energetics of As dimers on GaAs(001) As-rich surfaces*
- [55] D. Y. Noh, Y. Hwu, *et al.*, Physical Review B **51**, 4441 (1995), *X-ray-scattering studies of the interfacial structure of Au/GaAs*
- [56] A. A. Bonapasta and F. Buda, Physical Review B **65**, 045308 (2002), *Binding and migration paths of Au adatoms on the GaAs(001) surface*
- [57] M. J. Rost, S. B. van Albada, *et al.*, Surface Science **547**, 71-84 (2003), *Thermally activated domain boundary formation on a missing row reconstructed surface: Au(1 1 0)*
- [58] G. Binnig, H. Rohrer, *et al.*, Surface Science **131**, L379-L384 (1983), *(111) facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces*
- [59] K. M. Ho and K. P. Bohnen, Physical Review Letters **59**, 1833 (1987), *Stability of the missing-row reconstruction on fcc (110) transition-metal surfaces*
- [60] P. M. Agrawal, B. M. Rice, *et al.*, Surface Science **515**, 21-35 (2002), *Predicting trends in rate parameters for self-diffusion on FCC metal surfaces*
- [61] S. Le Gall, Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes I, **2007, Rapport M2**
- [62] R. Ludeke and A. Bauer, Journal of Vacuum Science and Technology A **13**, 614-622 (1995), *Electrical transport properties of hot electrons at metal, insulator, and semiconductor interfaces*
- [63] J. S. Blakemore, Journal of Applied Physics **53**, R123-R181 (1982), *Semiconducting and other major properties of gallium arsenide*
- [64] K. Hess, *Advanced Theory of Semiconductor Devices*, IEEE Press, New York (1999)
- [65] D. L. Smith, M. Kozhevnikov, *et al.*, Physical Review B **61**, 13914 (2000), *Scattering theory of ballistic-electron-emission microscopy at nonepitaxial interfaces*
- [66] W. J. Kaiser, M. H. Hecht, *et al.*, Physical Review B **48**, 18324 (1993), *Ballistic-electron-emission microscopy of electron transport through AlAs/GaAs heterostructures*
- [67] D. K. Guthrie, L. E. Harrell, *et al.*, Physical Review B **54**, 16972 (1996), *Ballistic-electron-emission spectroscopy of Au/Si and Au/GaAs interfaces: Low-temperature measurements and ballistic models*
- [68] H. D. Hallen, A. Fernandez, *et al.*, Physical Review B **46**, 7256 (1992), *Scattering and spectral shape in ballistic-electron-emission microscopy of NiSi<sub>2</sub>-Si(111) and Au-Si samples*
- [69] M. D. Stiles and D. R. Hamann, Physical Review Letters **66**, 3179 (1991), *Theory of ballistic-electron-emission spectroscopy of NiSi<sub>2</sub>/Si(111) interfaces*
- [70] M.-l. Ke, D. I. Westwood, *et al.*, Physical Review B **53**, 4845 (1996), *Hot-electron transport through Au/GaAs and Au/GaAs/AlAs heterojunction interfaces: Ballistic-electron-emission-microscopy measurement and Monte Carlo simulation*



- [71] A. J. Stollenwerk, E. J. Spadafora, *et al.*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **77**, 033416-4 (2008), *Effect of interface band structure on hot-electron attenuation lengths in Au thin films*
- [72] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989), *The density functional formalism, its applications and prospects*
- [73] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review **136**, B864 (1964), *Inhomogeneous Electron Gas*
- [74] W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review **140**, A1133 (1965), *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*
- [75] N. Troullier and J. L. Martins, Physical Review B **43**, 1993 (1991), *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*
- [76] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Physical Review B **13**, 5188 (1976), *Special points for Brillouin-zone integrations*
- [77] E. Akkermans and G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences
- [78] G. F. Koster, Physical Review **95**, 1436 (1954), *Theory of Scattering in Solids*
- [79] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, Plenum Press (1986)
- [80] G. Wastlbauer and J. A. C. Bland, Advances in Physics **54**, 137-219 (2005), *Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial Fe films on GaAs(001) and related semiconductor substrates*
- [81] C. Lallaizon, PALMS, Université de Rennes I, **2000**, **Physique**
- [82] J. R. Waldrop and R. W. Grant, Applied Physics Letters **34**, 630-632 (1979), *Interface chemistry of metal-GaAs Schottky-barrier contacts*
- [83] T. L. Monchesky, A. Enders, *et al.*, Physical Review B **71**, 214440 (2005), *Spin-dependent transport in Fe and Fe/Au multilayers*
- [84] R. Moosbuhler, F. Bensch, *et al.*, Journal of Applied Physics **91**, 8757-8759 (2002), *Epitaxial Fe films on GaAs(001): Does the substrate surface reconstruction affect the uniaxial magnetic anisotropy?*
- [85] P. M. Thibado, E. Kneedler, *et al.*, Physical Review B **53**, R10481 (1996), *Nucleation and growth of Fe on GaAs(001)-(2  $\times$  4) studied by scanning tunneling microscopy*
- [86] P. Schieffer, A. Guivarc'h, *et al.*, Applied Physics Letters **89**, 161923-3 (2006), *Formation of a body-centered-cubic Fe-based alloy at the Fe/GaAs(001) interface*
- [87] O. Thomas, Q. Shen, *et al.*, Physical Review Letters **90**, 017205 (2003), *Interplay between Anisotropic Strain Relaxation and Uniaxial Interface Magnetic Anisotropy in Epitaxial Fe Films on (001) GaAs*
- [88] J. Herfort, W. Braun, *et al.*, Applied Surface Science **237**, 181-188 (2004), *Atomically engineered interfaces for spin injection: ultrathin epitaxial Fe films grown on As- and Ga-terminated GaAs(0 0 1) substrates*
- [89] A. Schüssler, Diplomarbeit, Friederich-Alexander Universität Erlangen - Nürnberg (1996),
- [90] M. Mizuguchi, Y. Suzuki, *et al.*, Applied Physics Letters **88**, 251901-3 (2006), *Microscopic structures of MgO barrier layers in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions showing giant tunneling magnetoresistance*
- [91] S. Yuasa, T. Nagahama, *et al.*, Nat Mater **3**, 868-871 (2004), *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*
- [92] E. Popova, J. Faure-Vincent, *et al.*, Applied Physics Letters **81**, 1035-1037 (2002), *Epitaxial MgO layer for low-resistance and coupling-free magnetic tunnel junctions*

- [93] Y. M. Lee, J. Hayakawa, *et al.*, Applied Physics Letters **90**, 212507-3 (2007), *Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier*
- [94] S. Ikeda, J. Hayakawa, *et al.*, Applied Physics Letters **93**, 082508-3 (2008), *Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature*
- [95] A. Fert and H. Jaffrès, Physical Review B **64**, 184420 (2001), *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*
- [96] E. I. Rashba, Physical Review B **62**, R16267 (2000), *Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*
- [97] S. Datta and B. Das, Applied Physics Letters **56**, 665-667 (1990), *Electronic analog of the electro-optic modulator*
- [98] R. Wang, X. Jiang, *et al.*, Applied Physics Letters **86**, 052901-3 (2005), *Increase in spin injection efficiency of a CoFe/MgO(100) tunnel spin injector with thermal annealing*
- [99] R. C. Whited, C. J. Flaten, *et al.*, Solid State Communications **13**, 1903-1905 (1973), *Exciton thermoreflectance of MgO and CaO*
- [100] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, *et al.*, Nat Mater **3**, 862-867 (2004), *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*
- [101] J. C. Le Breton, S. Le Gall, *et al.*, Applied Physics Letters **91**, 172112-3 (2007), *Transport property study of MgO--GaAs(001) contacts for spin injection devices*
- [102] Y. Lu, J. C. L. Breton, *et al.*, Applied Physics Letters **88**, 042108-3 (2006), *Measurement of the valence-band offset at the epitaxial MgO-GaAs(001) heterojunction by x-ray photoelectron spectroscopy*
- [103] Y. Lu, J. C. L. Breton, *et al.*, Applied Physics Letters **89**, 152106-3 (2006), *Band structure of the epitaxial Fe/MgO/GaAs(001) tunnel junction studied by x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies*
- [104] W. H. Rippard, A. C. Perrella, *et al.*, Applied Physics Letters **78**, 1601-1603 (2001), *Ballistic electron microscopy study of ultrathin oxidized aluminum barriers for magnetic tunnel junctions*
- [105] H. J. Wen, R. Ludeke, *et al.*, Applied Surface Science **123-124**, 418-428 (1998), *Atomic-scale studies of electron transport through MOS structures*
- [106] A. Gibson, R. Haydock, *et al.*, Physical Review B **50**, 2582 (1994), *Stability of vacancy defects in MgO: The role of charge neutrality*
- [107] P. G. Mather, J. C. Read, *et al.*, Physical Review B **73**, 205412-5 (2006), *Disorder, defects, and band gaps in ultrathin (001) MgO tunnel barrier layers*
- [108] S. Guézo, P. Turban, *et al.*, Applied Physics Letters **93**, 172116-3 (2008), *Spatially resolved electronic properties of MgO/GaAs(001) tunnel barrier studied by ballistic electron emission microscopy*
- [109] G. Binasch, P. Grünberg, *et al.*, Physical Review B **39**, 4828 (1989), *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*
- [110] D. J. Monsma, R. Vlutters, *et al.*, Science **281**, 407-409 (1998), *Room Temperature-Operating Spin-Valve Transistors Formed by Vacuum Bonding*
- [111] D. J. Monsma, J. C. Lodder, *et al.*, Physical Review Letters **74**, 5260 (1995), *Perpendicular Hot Electron Spin-Valve Effect in a New Magnetic Field Sensor: The Spin-Valve Transistor*
- [112] R. Jansen, Journal of Physics D: Applied Physics **36**, R289-R308 (2003), *The spin-valve transistor: a review and outlook*
- [113] N. F. Mott, Advances in Physics **13**, 325-422 (1964), *Electrons in transition metals*
- [114] A. Fert and I. A. Campbell, Physical Review Letters **21**, 1190 (1968), *Two-Current Conduction in Nickel*

- [115] W. H. Rippard and R. A. Buhrman, *Journal of Applied Physics* **87**, 6490-6492 (2000), *Ballistic electron magnetic microscopy studies of magnetization reversal in Co/Cu/Co trilayer films*
- [116] W. H. Rippard, A. C. Perrella, *et al.*, *Applied Physics Letters* **77**, 1357-1359 (2000), *Observation of magnetization reversal of thin-film permalloy nanostructures using ballistic electron magnetic microscopy*
- [117] O. K. Binnig, H. Rohrer, *et al.*, *Surface Science* **144**, 321-335 (1984), *Real-space observation of the reconstruction of Au(100)*
- [118] S. D. Bader and E. R. Moog, *Journal of Applied Physics* **61**, 3729-3734 (1987), *Magnetic properties of novel epitaxial films (invited)*
- [119] A. M. Begley, S. K. Kim, *et al.*, *Physical Review B* **48**, 1779 (1993), *Growth of ultrathin films of Fe on Au{001}*
- [120] B. R. Cuenya, M. Doi, *et al.*, *Applied Physics Letters* **82**, 1072-1074 (2003), *Magnetism and interface properties of epitaxial Fe films on high-mobility GaAs/Al[<sub>0.35</sub>]Ga[<sub>0.65</sub>]As(001) two-dimensional electron gas heterostructures*
- [121] T. L. Monchesky, B. Heinrich, *et al.*, *Physical Review B* **60**, 10242 (1999), *Magnetoresistance and magnetic properties of Fe/Cu/Fe/GaAs(100)*
- [122] U. Ebels, M. Gester, *et al.*, *Thin Solid Films* **275**, 172-175 (1996), *Domain splitting in epitaxial Fe/GaAs(001) films during hard axis reversal*
- [123] R. Sato and K. Mizushima, *Applied Physics Letters* **79**, 1157-1159 (2001), *Spin-valve transistor with an Fe/Au/Fe(001) base*
- [124] H. A. Bethe, MIT Radiation Laboratory Report **43**, 12 (1942), *Theory of the boundary layer of crystal rectifiers*
- [125] S. Doniach and M. Sunjic, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3**, 285-291 (1970), *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*
- [126] C. J. Powell and A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.1*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2000)
- [127] D. Agliz, PALMS, Faculté des Sciences d'Agadir, **1997**, **Thèse**
- [128] C. Assi Kondo, PALMS, Université de Rennes I, **2000**, **Thèse**
- [129] C. S. Fadley, *Progress in Surface Science* **16**, 275-388 (1984), *Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy*
- [130] M. L. Xu, J. J. Barton, *et al.*, *Physical Review B* **39**, 8275 (1989), *Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects*
- [131] S. Y. Tong, H. C. Poon, *et al.*, *Physical Review B* **32**, 2096 (1985), *Importance of multiple forward scattering in medium- and high-energy electron emission and/or diffraction spectroscopies*
- [132] J. A. Martín-Gago, R. Fasel, *et al.*, *Physical Review B* **55**, 12896 (1997), *Surface atomic structure of c(2 x 2)-Si on Cu(110)*
- [133] C. Rojas, C. Polop, *et al.*, *Physical Review B* **57**, 4493 (1998), *Origin of the buckling in the c(2 x 2)-Si/Cu(110) surface alloy*
- [134] C. Ross, B. Schirmer, *et al.*, *Physical Review B* **57**, 2607 (1998), *Structure, growth, and magnetism of Mn on Cu(110)*



# Résumé

La microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM) permet l'étude locale des propriétés électroniques d'hétérostructures avec une résolution spatiale nanométrique. Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis en œuvre un microscope balistique sous ultra-vide, dédié à l'étude des propriétés électroniques d'interfaces d'hétérostructures à base de semiconducteurs III-V pertinentes pour des applications potentielles en électronique de spin.

Dans un premier temps, le montage expérimental a été validé par l'étude du contact Schottky modèle Au/GaAs(001). Nous avons préalablement étudié par RHEED, STM et photoémission X la croissance épitaxiale de ce système. Une relation d'épitaxie originale Au(110)/GaAs(001) a été démontrée, la surface d'Au(110) présentant en outre une reconstruction  $c(2 \times 2)$  liée à la ségrégation d'une demie monocouche de gallium. Les mesures de transport diffusif témoignent de la qualité du contact Schottky formé. Les mesures de spectroscopie BEEM conduisent à une hauteur de barrière Schottky locale en accord avec les mesures intégrées spatialement. Des signatures spectroscopiques marquées de l'injection d'électrons chauds dans les vallées  $\Gamma$ , X et L de la bande de conduction de GaAs ont également été mises en évidence. Ces résultats ont pu être interprétés théoriquement en prenant en compte les effets de structure de bande sur la propagation des électrons chauds dans la couche d'Au(110) (approches DFT-LDA, liaisons fortes), associés à la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde à l'interface Au(110)/GaAs(001). Afin de valider cette approche, une étude BEEM comparative a été menée sur un second système Schottky Fe(001)/GaAs(001). Pour ce système épitaxié « cube sur cube », les mesures de spectroscopie BEEM démontrent l'absence d'injection d'électrons chauds dans la vallée L du GaAs, en bon accord avec l'analyse théorique. Cette étude confirme la sensibilité du BEEM aux effets de structure électronique pour ces interfaces épitaxiées.

Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur l'étude de contacts tunnels MgO/GaAs(001), candidats potentiels pour l'injection tunnel de spin dans les semiconducteurs III-V. Les études BEEM démontrent une hauteur de barrière tunnel en accord avec les mesures de photoémission intégrées spatialement. Toutefois, localement, des canaux de conduction marqués sont observés pour des énergies électroniques spécifiques inférieures à la hauteur de barrière tunnel. Ces canaux de conduction sont attribués à des états de défauts localisés dans la bande interdite de l'isolant, associés à des lacunes d'oxygène dans MgO. Ces états de défauts sont responsables des faibles hauteurs de barrières tunnel reportées dans la littérature pour les dispositifs intégrant des barrières de MgO.

Enfin, nous avons modifié le montage expérimental pour réaliser des mesures BEEM sous champ magnétique. Un électro-aimant a été installé sur la tête du microscope afin d'évoluer vers l'étude du transport d'électrons chauds dépendant du spin. Des études préliminaires sur des vannes de spin épitaxiées Fe/Au/Fe/GaAs(001) valident ce montage par l'observation de domaines et parois de domaines magnétiques.

## **Mots-clés**

**BEEM, propriétés électroniques locales d'interfaces, hétérostructures, électrons chauds**